

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84106899.2

51 Int. Cl.: **C 10 L 1/02**

22 Anmeldetag: 16.06.84

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 02.01.86
Patentblatt 86/1

71 Anmelder: Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff
Aktiengesellschaft, Ludwigshafener Strasse o. Nr.
Postfach 8, D-5047 Wesseling (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU
NL SE

72 Erfinder: Müller, Heinrich, Dr., Röntgenstrasse 4,
D-5047 Wesseling (DE)
Erfinder: Kelm, Karl-Heinz, Höhenring 31,
D-5351 Heimerzheim (DE)

54 **Motor-Kraftstoff.**

57 Die Erfindung betrifft Kraftstoffe auf Basis niederer Alkohole nach Patentanmeldung 33.08433.5, die Zusätze an Gemischen von C_2/C_6 , C_2-C_7 -Kohlenwasserstoffen sowie Benzin und an Gemischen von C_4 -Kohlenwasserstoffen enthalten.

79
EP 0 166 006 A1

Motor-Kraftstoffe

Die Erfindung betrifft Kraftstoffe auf Basis niederer Alkohole, die Zusätze an Gemischen gesättigter C_5/C_6 -, C_5 - C_7 -Kohlenwasserstoffe sowie Benzin und Gemische gesättigter C_4 -Kohlenwasserstoffe enthalten.

Destilliertes Methanol, sogenanntes Reinmethanol, wird als alternativer Kraftstoff seit einigen Jahren intensiv untersucht. (Chemische Technologie, Winnacker-Küchler, Bd.5, Organische Technologie I, 4. Auflage, 1981, S. 517.) Auch Zusätze wie z.B. höhere Alkohole und Wasser zu Methanol für die Verwendung als Kraftstoff sind bekannt. (N. Iwai, The combustion of methanol mixed with water, Second Nato-Symposium; 4.-8. Nov. 1974, Düsseldorf.)

In einem älteren Patent US-PS 23,65,009 werden Kombinationen von Alkoholen mit 1 - 5 C-Atomen mit gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit 3 - 5 C-Atomen beschrieben. Ferner wird von der gleichen Anmelderin in US-PS 2,404,094 (Continuation in Part der US-PS 2,365,009) ein Kraftstoff beschrieben, der entweder aus absolut reinem Methanol oder handelsüblichem destilliertem wasserfreiem Methanol besteht (Spalte 6, Zeilen 8-11) und aliphatische C_3 - C_5 -Kohlenwasserstoffe enthält. Diese Anmeldung beansprucht auch einen Methanolkraftstoff, der 2-20 % eines aliphatischen C_4 - oder C_5 -Kohlenwasserstoffs enthält. Bevorzugt sind gemäß Spalte 5, Zeilen 22-27, Kohlenwasserstoffe in hochreiner Form. Ferner können die verwendeten Kohlenwasserstoffe auch teilweise ungesättigt sein bzw. aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen (Spalte 5, Zeilen 28-34). In den Beispielen (Tabelle 1) sind als Zusatzkomponenten n-Pentan, Isopentan und ein C_4 -Schnitt angegeben, der bis zu 20 % Butene enthält. Gemäß Ansprüchen 5 und 6 kann auch ein Gemisch gesättigter C_5 -Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden für den spe-

ziellen Fall des Kraftstoffs für Flugzeugmotoren. In US-PS 2,365,009 werden auch Gemische von Ethanol mit aliphatischen C_3 - C_5 -Kohlenwasserstoffen beschrieben, wobei die aliphatischen Kohlenwasserstoffe sowohl gesättigt als auch ungesättigt sein können, und bevorzugt Isopentan (Anspruch 8 und Tabelle 1) als Kohlenwasserstoff zugemischt wird.

Weitere Beispiele von Ethanol/Kohlenwasserstoffgemischen sind beschrieben in DE-OS 2,806,673 und DE-OS 3,211,775. Insbesondere sind der Fachwelt die Bemühungen bekannt, in Ländern, in denen Ethanol reichlich zur Verfügung steht, wie z. B. in Brasilien, dieses sowohl rein als auch in Gemisch mit Kohlenwasserstoffen (Benzin) als Kraftstoff einzusetzen (z. B. Chemical Engineering Process, April 1979, S. 11).

Andererseits sind der Fachwelt wichtige kraftstoffspezifische Nachteile der niederen Alkohole bekannt, so z. B. das schlechte Kaltstartverhalten, das schlechte Fahrverhalten bei niederen Außentemperaturen, unbefriedigende Mischbarkeit mit Kohlenwasserstoffen insbesondere bei tiefen Temperaturen und der weite Explosionsbereich im Gemisch mit Kohlenwasserstoffen. Die Kaltstartprobleme sind in der geringen Zündfähigkeit der Alkohole Methanol und Ethanol zu suchen. Ein Maß für die Zündfähigkeit ist der Dampfdruck eines Kraftstoffs, der nach dem sog. Reid-Test bei 37,7 °C gemessen wird.

Zum Vergleich besitzt Benzin im Reid-Test einen Dampfdruck von 700 mbar, Methanol dagegen von 350 mbar. Bei Außentemperaturen unter 15 °C sind die Dampfdrucke von Methanol und Ethanol so niedrig, daß keine gasförmige, zündfähige Mischung mehr möglich

ist. Die Explosionsgrenzen von Reinmethanol in Luft liegen bei 6,75 bis 36,7 Vol.%, so daß in den Kraftfahrzeugtanks zwischen + 15 °C und +25 °C ein explosionsfähiges Kraftstoff-Luftgemisch vorliegt. Zusätze von 6-9 Gew.% Isopentan verringern die oberen Explosionsgrenzen auf -7 °C im Sommer- und -20 °C im Winterbetrieb. so daß dann die Sicherheitsprobleme weitgehend beseitigt sind.

Ferner zeichnet sich Isopentan durch ausgezeichnete Löslichkeit sowohl in Methanol als auch Ethanol, insbesondere auch bei tiefen Temperaturen aus. Als die günstigsten Einstelldaten für den Dampfdruck von Reinmethanol erwiesen sich die oberen Dampfdruckwerte der Kraftstoff-Norm DIN 51 600 mit 700 mbar für Sommer- und 900 mbar für Winterkraftstoff (Reid-Test).

In Anbetracht der geschilderten Probleme und des Standes der Technik sowie der jüngeren Untersuchungen wurde daher Isopentan (2-Methylbutan) als bisher optimale Zumischkomponente angesehen.

Der Kraftstoff aus destilliertem Methanol und Isopentan, der als M 100 Kraftstoff bekannt ist, wurde in mehreren Autoflottentests erprobt und wird seit Jahren, insbesondere in der Bundesrepublik Deutschland in kommunalen Autoflottentests eingesetzt (s. H. Müller; 27. DGMK-Haupttagung, 6.-8. Okt. 1982). Obgleich isopentanhaltiges Methanol in gewissem Umfang die Erwartungen an einen brauchbaren Motor-Kraftstoff erfüllt, haben die Untersuchungen unerwartet ergeben, daß noch immer wesentliche Nachteile mit diesem Kraftstoff verbunden sind. Insbesondere liegt im Sommerbetrieb der Dampfdruck bei Verwendung von Reinmethanol, trotz Absenkens des Isopentangehalts auf 5 bis 6 Gew.%, zu hoch, wobei als Folge unerwünschtes Ausgasen des Isopentans auftritt, während im Winterbetrieb

trotz eines Isopentangehaltes bis zu 9 Gew.% bei tiefen Temperaturen ein Dampfdruckabfall auftritt, der dazu führt, daß bei winterlicher Kälte von unter -10°C die Kaltstarteigenschaften zu wünschen übrig lassen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Kraftstoffe auf Methanol- und Ethanolbasis zu finden, die besseres Kaltstartverhalten, ein besseres Fahrverhalten, insbesondere bei relativ hohen sowie relativ tiefen Außentemperaturen erbringen, wie es im praktischen Kraftfahrzeugbetrieb erforderlich ist, bei einwandfreier Löslichkeit auch im Winterbetrieb und geringerer Ausgasung im Sommerbetrieb und gleichzeitig einen sicheren Betrieb gewährleisten, ohne daß im Kraftstofftank ein explosives Gemisch auftritt.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch Kraftstoffe auf Methanolbasis gelöst mit gegebenenfalls bis 15 Gew.% Wasser im Kraftstoff, dadurch gekennzeichnet, daß dem Methanol ein Gemisch aus C_4 -Kohlenwasserstoffen und ein Gemisch aus C_5/C_6 - bzw. C_5 - C_7 -Kohlenwasserstoffen bzw. Benzin zugesetzt wird,

- a) die Gesamtmenge an C_4 -, C_5/C_6 -, bzw. C_5 - C_7 -Kohlenwasserstoffen bzw. Benzin im Kraftstoff 0,1-15 Gew.% bzw. 0,1-18 Gew.% bzw. 0,1-25 Gew.% beträgt und
- b) das Verhältnis von C_4 : C_5/C_6 bzw. C_5 - C_7 -Kohlenwasserstoffen bzw. Benzin, 1 : 500 Gewichtsteile bis 3 : 1 Gewichtsteile beträgt, sowie durch

Kraftstoffe auf Ethanolbasis mit gegebenenfalls bis zu 25 Gew.% Wasser im Kraftstoff, dadurch gekennzeichnet, daß dem Ethanol ein Gemisch aus C_4 -Kohlenwasserstoffen und ein Gemisch aus C_5/C_6 - bzw. C_5 - C_7 -Kohlenwasserstoffen bzw. Benzin zugesetzt wird,

- a) die Gesamtmenge an C_4 -, C_5/C_6 - bzw. C_5-C_7 -Kohlenwasserstoffen bzw. Benzin im Kraftstoff 0,1-15 Gew.% bzw. 0,1-18 Gew.% bzw. 0,1-25 Gew.% beträgt und
- b) das Verhältnis von C_4 : C_5/C_6 bzw. C_5-C_7 -Kohlenwasserstoffen bzw. Benzin, 1 : 500 Gewichtsteile bis 3 : 1 Gewichtsteile beträgt,

bzw. durch Gemische der erfindungsgemäßen Kraftstoffe auf Methanol- und Ethanolbasis sowie durch Gemisch der erfindungsgemäßen Kraftstoffe mit Kraftstoffen auf Methanol- und Ethanolbasis, die Zusätze an C_4 - und C_5 -Kohlenwasserstoffen enthalten.

Es hat sich für den Fachmann überraschend gezeigt, daß Gemische aus C_4 -Kohlenwasserstoffen einerseits und C_5/C_6 -Kohlenwasserstoffen, C_5-C_7 -Kohlenwasserstoffen bzw. Benzin andererseits mit Reinmethanol sowie mit nichtdestilliertem technischem Methanol, sog. Rohmethanol ebenso wie mit Ethanol bzw. technischem wasserhaltigem Ethanol in hervorragender, bisher unerreichter Weise Kraftstoffe liefern, die einwandfreies Kaltstartverhalten und besseres Fahrverhalten, insbesondere bei relativ hohen sowie relativ tiefen Außentemperaturen erbringen, wie es im praktischen Kraftfahrzeugbetrieb erforderlich ist, bei einwandfreier Löslichkeit auch im Winterbetrieb und geringer Ausgasung im Sommerbetrieb und gleichzeitig einen sicheren Betrieb gewährleisten, ohne daß im Kraftstofftank ein explosives Gemisch eintritt. Es war insbesondere überraschend, daß die Kombination der gewünschten Eigenschaften, also genügend geringes Ausgasen bei hohen Außentemperaturen, einwandfreies Kaltstartverhalten bei tiefen Außentemperaturen und sichere Explosionsgrenzen trotz Zusatzes eines relativ tief siedenden C_4 -Anteils erzielt wurde, wobei auch bei relativ hohem Wassergehalt, daher auch bei sehr feuchtem Klima, keine Phasentrennung im Kraftstoffgemisch eintritt. Insbesondere war es überraschend, daß sich technische Schnitte an C_4 -Kohlenwasserstoffen einerseits und C_5/C_6 - bzw. C_5-C_7 -Kohlenwasserstoffen

bzw. Benzin, wie sie im Raffin rie- und Primärchemikalien-Produktionsbereich, z. B. Ethylen- und Benzin/Toluol (BT)-Anlagen, anfallen andererseits, trotz unterschiedlicher Zusammensetzung an Einzelkohlenwasserstoffen hervorragend eignen.

Die Gesamtmenge an C_4 -Kohlenwasserstoffen einerseits und C_5/C_6 - bzw. C_5-C_7 -Kohlenwasserstoffen bzw. Benzin andererseits kann bei 0,1 bis 25 Gew.% liegen. Das Verhältnis von C_4 -Kohlenwasserstoffen einerseits zu C_5/C_6 bzw. C_5-C_7 -Kohlenwasserstoffen sowie Benzin andererseits kann bei 1 : 500 bis 3 : 1 liegen. Bevorzugt ist ein Verhältnis von C_4 -Kohlenwasserstoffen einerseits und C_5/C_6 - bzw. C_5-C_7 -Kohlenwasserstoffen bzw. Benzin andererseits von 1 : 1 bis 1 : 20.

Kleine Mengen von Nicht- C_4 - C_7 -Kohlenwasserstoffen, wie sie in technischen Fraktionen zwangsläufig enthalten sind, können im Kraftstoff enthalten sein, unabhängig davon, ob es sich um nichtaromatische gesättigte und/oder ungesättigte oder aromatische Kohlenwasserstoffe handelt.

Geeignete Fraktionen an C_4 -, C_5 -, C_6 - und C_7 -Gemischen sind beispielhaft in den folgenden Analysen angegeben:

<u>C_4-Fraktion</u>		<u>C_5-Fraktion</u>	
C_3	2,4 Gew. %	C_4	0,52 Gew. %
C_4 , ungesättigt	0,5 "	C_5 , ungesättigt	1,38 "
Isobutan	34,9 "	Isopentan	28,15 "
n-Butan	62,0 "	n-Pentan	30,31 "
$>C_4$	0,2 "	$>C_5$	12,3 "

0166006

C₆ - FraktionC₇ - Fraktion

n-Butan	1,0	Gew. %	n-Heptan	2,2	Gew. %
Cyclopentan	1,6	"	Methylcyclohexan	15,3	"
2-Methylpentan	2,5	"	1-Methylhexen-1	1,2	"
3-Methylpentan	3,0	"	Methylhexan	10,7	"
2-Ethylbuten	11,2	"	Ethylcyclopentan	18,2	"
Methylcyclopentan	32,0	"	1,3-Dimethyl- cyclopenten	8,2	"
Benzol	29,2	"	Toluol	30,1	"
Cyclohexan	7,4	"	2,4-Dimethylhexan	4,5	"
2-Methylhexan	1,5	"	Sonstige	9,6	
3-Methylhexan	1,1	"			
Sonstige	9,5	"			

Als Benzin können übliche Normal- und Superkraftstoffe eingesetzt werden.

Es ist bei dem erfindungsgemäßen Kraftstoff wie bei zahlreichen bekannten alternativen Kraftstoffen möglich, gewisse Mengen an weiteren üblichen Komponenten zuzumischen, z.B. C₃-, C₄- und höhere Alkohole, Ether, wie z. B. Methyl-tert.-butylether und andere zur Verfügung stehende Ether, ferner können auch Ketone, wie z.B. Aceton sowie zusätzliche Aromaten wie Benzol, Toluol und Xylole zugemischt werden.

Die bisher für Kraftstoffe auf Methanolbasis verwendete Methanolqualität ist destillativ aufgearbeitetes Methanol, sog. Reinmethanol (absolutely pure or refined methanol). Es ist dem Fachmann bekannt, daß bezüglich Reinheit dieser Methanolqualität hohe Anforderungen gestellt werden, wobei ein entsprechend hoher betrieblicher Aufwand, insbesondere im Destillationsbereich erforderlich ist. Da insbesondere bei Methanolkraftstoff bestimmte technische Probleme auftreten, wie z.B. korrosive

und auflösende Einwirkung des Methanols auf Kraftfahrzeugteile wie Leitungen, Tankauskleidungen, Motorteile und Motorwerkstoffe und darüber hinaus hohe Anforderungen an die vollständige Verbrennung im Hinblick auf Umweltverunreinigungen gestellt werden, und ferner Ablagerungen, insbesondere im Vergaser und Motor, vermieden werden müssen, hat man nicht destillativ aufgearbeitetes Methanol, wie es in Nieder-, Mittel- oder Hochdruck-Syntheseanlagen anfällt (sog. Rohmethanol (non refined methanol)) nicht für geeignet gehalten.

Rohmethanol enthält bekanntlich neben bis zu ca. 5 Gew.-% Wasser zahlreiche Verunreinigungen, wie z.B. Formaldehyd, Methylformiat, Ameisensäure, Dimethylsulfid, Formaldehyddimethylacetal, EisenpentaCarbonyl sowie weitere Carbonsäuren und deren Ester.

Es war ein nicht vorhersehbares Ergebnis der Untersuchungen der Anmelderin, daß im Gegensatz zum Vorurteil gemäß dem Stand der Technik, nichtdestilliertes Methanol ebenfalls hervorragend für die erfindungsgemäßen Kraftstoffe geeignet ist, insbesondere in Hinsicht auf die Fahrzeugteile, die mit dem Kraftstoff in Berührung kommen und im Hinblick auf die Emissionen. Es wurde überraschend gefunden, daß die Emissionen an CO, NO_x und Kohlenwasserstoffen niedriger als diejenigen bei Verwendung von reinem Methanol liegen. Dies zeigt im einzelnen folgende Tabelle:

Tabelle 1

Abgasemissionen nach ECE-Norm, gemessen mit einem optimierten VW Golf, 1,6 l

	Benzin	Reinmethanol			Rohmethanol		
		C ₄ /C ₅ /C ₆ 7 Gew. %	C ₄ /C ₅ -C ₇ 7,7 Gew. %	C ₄ / Benzin 12,3 Gew. %	C ₄ /C ₅ /C ₆ 7 Gew. %	C ₄ /C ₅ -C ₇ 7,7 Gew. %	C ₄ /Benzin 12,3 Gew. %
CO (g/Test)	86,5	40,4	40,5	53,2	37,1	37,5	48,1
Kohlen- wasser- stoffe (g/Test)	8,6	3,6	3,6	4,0	2,9	2,8	3,1
NO _x (g/Test)	12,5	3,2	3,3	3,9	2,4	2,4	2,9

Erfindungsgemäß kann auch ein Rohmethanol eingesetzt werden, daß nicht destilliert, jedoch abgetoppt ist unter Entfernung nichtflüchtiger Verunreinigungen.

Zur näheren Erläuterung der hervorragenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Kraftstoffe auf Methanolbasis dienen die Fig. 1 bis 10.

In Fig. 1 ist die Abhängigkeit des Dampfdrucks (absolut) eines erfindungsgemäßen Kraftstoffs mit C_4 -/ C_5 -/ C_6 -Kohlenwasserstoffzusatz von der Temperatur für Sommer- und Winterqualität für Reinmethanol und Rohmethanol dargestellt.

In Fig. 2 ist die gleiche Abhängigkeit dargestellt, wobei C_4 , C_5 - C_7 -Kohlenwasserstoffe zugesetzt wird.

In Fig. 3 ist die gleiche Abhängigkeit dargestellt, wobei C_4 -Kohlenwasserstoffe und Otto-Kraftstoff zugesetzt sind (OK).

In Fig. 4 ist die gleiche Abhängigkeit dargestellt mit Ethanol/Wasser (95,6 Gew.% Ethanol und 4,4 Gew.% H_2O) und C_4 -/ C_5 / C_6 -Kohlenwasserstoffen als Zusatz.

In Fig. 5 ist die gleiche Abhängigkeit wie in Fig. 4, jedoch mit C_4 - und C_5 - C_7 -Kohlenwasserstoffen als Zusatz dargestellt.

In Fig. 6 ist die gleiche Abhängigkeit wie in den Figuren 4 und 5, jedoch mit C_4 -Kohlenwasserstoffen und OK als Zusatz dargestellt.

In Fig. 7 ist in allgemeiner Form die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Kohlenwasserstoffkonzentration dargestellt.

Fig. 8 entspricht der Kurve der Fig. 7 für den beispielhaften Fall des Zusatzes von C_5 / C_6 -Kohlenwasserstoffen zu Ethanol (95,6%ig).

Fig. 9 und Fig. 10 geben Vergleichsdampfdruckkurven mit Iso-pentanzusatz zu Rein- und Rohmethanol wieder, entsprechend dem Stand der Technik.

Mit Hilfe der Figuren werden die erfindungsgemäßen Kraftstoffe näher erläutert.

In Fig. 1 ist der Dampfdruck des Kraftstoffs Rein- bzw. Rohmethanol und C_4 -/ C_5 -/ C_6 -Kohlenwasserstoffen in mbar aufgetragen gegen den Temperaturbereich -30 bis +30 °C für jeweils Winter und Sommer.

In Tabelle 2 sind die Zusammensetzungen angegeben, jeweils in Gew.%.:

Tab. 2

	Rein-methanol	C_5	C_6	C_4	Roh-methanol	C_5	C_6	C_4
Sommer	92,1	3,5	3,5	0,9	92,7	3,5	3,5	0,3
Winter	90,9	3,5	3,5	2,1	91,9	3,5	3,5	1,1

Die Reid-Dampfdrücke sind für die Sommer-Kraftstoffe 700 mbar und für die Winter-Kraftstoffe 900 mbar.

Die Mengen an C_5 - und C_6 -Kohlenwasserstoffen wurden für alle Gemische konstant gehalten.

Trägt man den Reid-Dampfdruck eines Gemisches von Methanol und Zusätzen an Kohlenwasserstoffen bei konstanter Temperatur gegen zunehmende Mengen an Kohlenwasserstoff-Zusatz auf, so steigt zunächst der Dampfdruck nahezu linear an mit zunehmender Menge an Kohlenwasserstoff-Zusatz. Bei einer bestimmten Menge Kohlenwasserstoff-Zusatz gelangt man in einen Bereich in dem die Dampfdruckzunahme stark abfällt und bei weiterem Zusatz nahezu horizontal weiter verläuft.

Dieses generelle Verhalten ist in Fig. 7 dargestellt. Eine einzelne Kurve ist für ein Gemisch aus 95,6 Gew.% Ethanol und C_5 / C_6 -Kohlenwasserstoffzusätzen in Fig. 8 dargestellt. Hält man die Gesamtmenge an z. B. C_5 / C_6 -Kohlenwasserstoffen konstant, variiert jedoch das Verhältnis von C_5 - zu C_6 -Kohlenwasserstoffen, so erhält man analog verlaufende Kurvenschaar.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, im Hinblick auf die Stabilität des jeweiligen Kraftstoffs d. h. auf möglichst geringes Ausgasen einerseits bei Einhaltung der gewünschten Dampfdrücke der erfindungsgemäßen Kraftstoffe in Winter- und Sommerbetrieb andererseits, die zugesetzte Menge an C_5/C_6 -, bzw. C_5-C_7 -Kohlenwasserstoffen, bzw. Benzin so zu wählen, daß man sich im Bereich unterhalb des Übergangs in den nahezu horizontal verlaufenden Dampfdruckbereich befindet, wie in Fig. 7 dargestellt.

Die bevorzugten bzw. besonders bevorzugten Bereiche des Kohlenwasserstoffzusatzes sind in Fig. 7 angegeben.

In Fig. 2 ist der Dampfdruck des Kraftstoffs Rein- bzw. Rohmethanol mit Zusatz von $C_4-C_5 - C_7$ -Kohlenwasserstoffen in mbar aufgetragen gegen den Temperaturbereich $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$ für jeweils Winter und Sommer.

In Tabelle 3 sind die Zusammensetzungen angegeben, jeweils in Gew. %:

Tab. 3

	Rein-methanol	C_5	C_6	C_7	C_4	Roh-methanol	C_5	C_6	C_7	C_4
Sommer	92,3	4,5	1,5	1,0	0,7	92,9	4,5	1,5	1,0	0,1
Winter	91,2	4,5	1,5	1,0	1,8	92,1	4,5	1,5	1,0	0,9

Die Reid-Dampfdrucke sind für die Sommer-Kraftstoffe wiederum 700 mbar und für die Winter-Kraftstoffe 900 mbar.

Die Mengen der $C_5 - C_7$ -Kohlenwasserstoffe wurden für alle Kraftstoffe konstant gehalten.

Die Fig. 3 ist der Dampfdruck des Kraftstoffs Rein- bzw. Rohmethanol mit Zusatz von Otto-Kraftstoff in mbar aufgetragen gegen den Temperaturbereich $-30\text{ }^{\circ}\text{C} - +30\text{ }^{\circ}\text{C}$ für jeweils Winter und Sommer.

In Tabelle 4 sind die Zusammensetzungen angegeben, jeweils in G w. %:

Tab. 4

	Rein- methanol	Otto- kraftstoff	C ₄	Roh- methanol	Otto- kraftstoff	C ₄
Sommer	87,7	11,2	1,1	90,2	8,9	0,9
Winter	82,8	15,4	1,8	86,6	11,8	1,6

Die Reid-Dampfdrucke sind für die Sommer-Kraftstoffe 700 mbar und für die Winterkraftstoffe 900 mbar.

Da Otto-Kraftstoffe (Normalkraftstoffe) in Sommer- und Winterqualität in der Zusammensetzung unterschiedlich sind, wurden die Mengen nicht konstant gehalten, sondern übliche Sommer- und Winterkraftstoffe in unterschiedlichen Mengen eingesetzt, wobei jedoch die bevorzugten Mengen gemäß Fig. 7 eingesetzt wurden.

Die Figuren 1 - 3 ergeben für den Fachmann überraschende Ergebnisse.

Es ist bekannt, daß gegenüber dem Einsatz von Isopentan, der dem Stand der Technik entspricht, für den technischen Einsatz von Methanol- bzw. Ethanol-Kraftstoffen niedrigere Dampfdrucke im Sommerbetrieb als es dem Isopentanzusatz entspricht und höhere Dampfdrucke für den Winterbetrieb erforderlich sind.

Die in den Kurven der Figuren 1 - 3 dargestellten Dampfdrucke der erfindungsgemäßen Kraftstoffe sind in Tabelle 5 für -30 °C bzw. +30 °C zusammengefaßt. Sie zeigen, daß für den Fachmann unvorhersehbar durch die erfindungsgemäßen Kraftstoffe ein hervorragendes Dampfdruckverhalten gewährleistet ist.

Tabelle 5 (Reid-Dampfdruck-Basis)

700 mbar Sommer, 900 mbar Winter gemessen bei
37,7 °C

	Reinmethanol	Rohmethanol
Isopentan, 30 °C Sommer	550 mbar	620 mbar
Isopentan -30 °C Winter	70 mbar	110 mbar
C ₄ /C ₅ /C ₆ , 30 °C Sommer	555 mbar	565 mbar
C ₄ /C ₅ /C ₆ , -30 °C Winter	100 mbar	140 mbar
C ₄ /C ₅ - C ₇ , 30 °C Sommer	580 mbar	595 mbar
C ₄ /C ₅ - C ₇ , -30 °C Winter	100 mbar	160 mbar
C ₄ /OK, 30 °C Sommer	570 mbar	590 mbar
C ₄ /OK, -30 °C Winter	100 mbar	150 mbar

Betrachtet man Reinmethanol, so stellt man fest, daß bei erfindungsgemäßem Zusatz von Isopentan ein Dampfdruck für Sommerkraftstoff von 550 mbar gemessen wird und für Winterkraftstoff ein Dampfdruck von 70 mbar.

Eine geringfügige Erhöhung im Falle des Sommerkraftstoffs auf Basis Reinmethanol bei +30 °C tritt auf bei den Zusätzen von C_5/C_6 , $C_5 - C_7$ und OK.

Betrachtet man den Winterkraftstoff, so stellt man fest, daß bei den erfindungsgemäßen Zusätzen von C_5/C_6 , $C_5 - C_7$ und Benzin für den praktischen Fahrbetrieb wesentliche Erhöhungen des Dampfdrucks gegenüber Isopentan vorliegen. Dieses unerwartete Ergebnis trägt entscheidend zum Einsatz der Methanolkraftstoffe als alternativen Kraftstoffen bei.

Im Falle des Rohmethanols sind die erfindungsgemäßen Vorteile noch ausgeprägter.

Im Winterbetrieb erhält man bei Isopentan-Zusatz einen Dampfdruck von 110 mbar. Bei C_5/C_6 -, $C_5 - C_7$ - und OK-Zusatz erhält man Dampfdruckerhöhungen von 30, 50 und 40 mbar.

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß gegenüber dem Stand der Technik wesentliche unvorhersehbare Verbesserungen erzielt worden sind, die den praktischen Einsatz von Methanolkraftstoffen auch unter extremen klimatischen Bedingungen erst möglich machen. Betrachtet man die Explosionsgrenzen, die in Tabelle 6 dargestellt sind, so stellt man fest, daß auch bezüglich dieses Parameters mit den erfindungsgemäßen Kraftstoffen gegenüber dem Stand der Technik, nämlich dem Isopentan-Zusatz eindeutige Verbesserungen erzielt werden.

Tabelle 6 (Reid-Dampfdruck-Basis)

obere Explosions- temperatur	Rein- methanol °C	Iso- pentan °C		$C_4/C_5/C_6$ °C	$C_4/C_5 - C_7$ °C	C_4/OK °C
Sommer	+25	-7		<-20	<-20	<-20
Winter	+15	-20		<-25	<-25	<-25

Vergleicht man die Dampfdrucke der Figuren 4, 5 und 6 bei 30 °C (Sommerkurve) bzw. -30 °C (Winterkurve) mit den entsprechenden Isopentan/Reinmethanoldampfdrucken, so stellt man fest, daß unter Reidbedingungen mit Ethanol (E 100) und Zusätzen $C_4/C_5/C_6$, C_4/C_5-C_7 und C_4 /Ottokraftstoff (OK) ein ausgezeichnetes Dampfdruckverhalten insbesondere im Winterbetrieb erhalten wird.

Die Dampfdrucke sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7 (Reid-Dampfdruck-Basis) 700 mbar Sommer 900 mbar
Winter gemessen bei 37,7 °C

	Ethanol 95,6%ig
$C_4/C_5/C_6$ Sommer 30 °C	580 mbar
$C_4/C_5/C_6$ Winter -30 °C	95 mbar
$C_4/C_5 - C_7$ Sommer 30 °C	552 mbar
$C_4/C_5 - C_7$ Winter - 30 °C	105 mbar
C_4 /OK Sommer 30 °C	560 mbar
C_4 /OK Winter -30 °C	103 mbar

In Tabelle 8 sind die Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Kraftstoffe auf Ethanolbasis zusammengefaßt.

Tabelle 8

	Ethanol 95,6%ig	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	OK
Sommer	89,0	2,0	4,5	4,5		
Winter	87,5	3,5	4,5	4,5		
Sommer	89,3	1,7	5,5	2,5	1,0	
Winter	87,5	3,5	5,5	2,5	1,0	
Sommer	81,6	2,4				16,0
Winter	76,5	3,5				20,0

Sehr gute Ergebnisse werden mit den erfindungsgemäßen Kraftstoffen auf Ethanolbasis auch hinsichtlich der Explosionsgrenzen erhalten, wie aus Tabelle 9 hervorgeht.

Tabelle 9

obere Explosions- temperatur	C ₄ /C ₅ /C ₆ °C	C ₄ /C ₅ -C ₇ °C	C ₄ /OK °C
Sommer	<-20	<-20	<-20
Winter	<-25	<-25	<-25

In Fig. 8 ist beispielhaft für den Zusatz von C₅/C₆ zu Ethanol auf Grundlage der allgemeinen Kurve der Figur 7 dargestellt, aus welchem Konzentrationsbereichen die bevorzugten bzw. besonders bevorzugten Abschnitte a und b entnommen werden.

Das Verhältnis von $C_5 : C_6$ ist in diesem Beispiel 1 : 1.
Hat man die Konzentration von C_5/C_6 , bzw. $C_5 - C_7$ bzw. OK gemäß der Konzentrationskurve 7 bzw. 8 ermittelt, so wird soviel C_4 zugesetzt, daß der Reiddampfdruck erhalten wird.

Es ist dem Fachmann jedoch bekannt, daß die Reid-Dampfdrucke von 700 mbar (Sommer) und 900 mbar (Winter) als Vergleichsbasis für die erfindungsgemäßen Kraftstoffe zwar bevorzugt sind, daß jedoch erfindungsgemäß auch andere Sommer- bzw. Winterdampfdrucke als Basis gewählt werden können.

Die Additivierung der erfindungsgemäßen Kraftstoffe kann, wie bei Kraftstoffen auf Alkoholbasis üblich, erfolgen. Geeignete Korrosionsinhibitoren sind u.a. z.B. solche auf Triazol-, Imidazol- oder Benzoatbasis.

Als Zündkontrolladditiv können z.B. Trikresylphosphat, aber auch andere, eingesetzt werden.

Gegebenenfalls können Emulgatoren wie Glykole oder deren Mono- und Diether und andere verwendet werden.
Andere Additivierungen sind erfindungsgemäß ebenfalls möglich.

Zweifelloos ist das Zusammenwirken der erfindungsgemäßen Komponenten zu den neuen Kraftstoffen sowohl auf Rein-, Rohmethanol- und Ethanolbasis mit bisher unerreichten Eigenschaften, im Bedarfsfall herstellbar aus einheimischen Rohstoffen, nämlich aus Kohlesynthesegas oder Bioalkohol von größter volkswirtschaftlicher Bedeutung.

Wie die umfangreichen jahrelangen und unter hohem finanziellem Aufwand durchgeführten Untersuchungen der Anmelderin insbesondere mit Isopentanzusätzen, dessen Verwendung aufgrund des

0166006

- 16 -

Standes der Technik als besonders geeignet anzusehen war zeigen, ist es ein unerwartetes Ergebnis der vorliegenden Erfindung, daß die erfindungsgemäßen Kraftstoffe alle Anforderungen, die in der Praxis an einem Kraftstoff gestellt werden, in so hervorragender bisher unerreichter Weise erfüllen.

Wesseling, den 29.05.1984
NL-Dr.Hö/Esch - 2115 -

Unser Zeichen: - UK 354 -

Motor-Kraftstoffe

Patentansprüche

1. Kraftstoffe auf Methanolbasis mit gegebenenfalls bis 15 Gew.% Wasser im Kraftstoff, dadurch gekennzeichnet, daß dem Methanol ein Gemisch aus C_4 -Kohlenwasserstoffen und ein Gemisch aus C_5/C_6 -Kohlenwasserstoffen zugesetzt ist,
 - a) die Gesamtmenge an C_4 - und C_5/C_6 -Kohlenwasserstoffen im Kraftstoff 0,1 bis 15 Gew.% beträgt und
 - b) das Verhältnis von $C_4 : C_5/C_6$, 1 : 500 Gewichtsteile bis 3 : 1 Gewichtsteile beträgt.
2. Kraftstoffe auf Methanolbasis mit gegebenenfalls bis 15 Gew.% Wasser im Kraftstoff, dadurch gekennzeichnet, daß dem Methanol ein Gemisch aus C_4 -Kohlenwasserstoffen und ein Gemisch aus $C_5 - C_7$ -Kohlenwasserstoffen zugesetzt ist,
 - a) die Gesamtmenge an C_4 - und $C_5 - C_7$ -Kohlenwasserstoffen im Kraftstoff 0,1 bis 18 Gew.% beträgt und
 - b) das Verhältnis von $C_4 : C_5 - C_7$, 1 : 500 Gewichtsteile bis 3 : 1 Gewichtsteile beträgt.
3. Kraftstoffe auf Methanolbasis mit gegebenenfalls bis 15 Gew.% Wasser im Kraftstoff, dadurch gekennzeichnet, daß dem Methanol ein Gemisch aus C_4 -Kohlenwasserstoffen und Benzin zugesetzt ist,

- a) die Gesamtmenge an C_4 -Kohlenwasserstoffen und Benzin im Kraftstoff 0,1 bis 25 Gew.% beträgt und
 - b) das Verhältnis von C_4 : Benzin, 1 : 500 Gewichtsteile bis 3 : 1 Gewichtsteile beträgt.
4. Kraftstoffe nach den Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Methanol undestilliertes technisches Methanol ist.
5. Kraftstoffe auf Ethanolbasis mit gegebenenfalls bis zu 25 Gew.% Wasser im Kraftstoff, dadurch gekennzeichnet, daß dem Ethanol ein Gemisch aus C_4 -Kohlenwasserstoffen und ein Gemisch aus C_5/C_6 -Kohlenwasserstoffen zugesetzt ist,
- a) die Gesamtmenge an C_4 - und C_5/C_6 -Kohlenwasserstoffen im Kraftstoff 0,1 bis 15 Gew.% beträgt und
 - b) das Verhältnis von C_4 : C_5/C_6 , 1 : 500 Gewichtsteile bis 3 : 1 Gewichtsteile beträgt.
6. Kraftstoffe auf Ethanolbasis mit gegebenenfalls bis zu 25 Gew.% Wasser im Kraftstoff, dadurch gekennzeichnet, daß dem Ethanol ein Gemisch aus C_4 -Kohlenwasserstoffen und ein Gemisch aus $C_5 - C_7$ -Kohlenwasserstoffen zugesetzt ist,
- a) die Gesamtmenge an C_4 - und $C_5 - C_7$ -Kohlenwasserstoffen im Kraftstoff 0,1 bis 18 Gew.% beträgt und
 - b) das Verhältnis von C_4 : $C_5 - C_7$, 1 : 500 Gewichtsteile bis 3 : 1 Gewichtsteile beträgt.

7. Kraftstoffe auf Ethanolbasis mit gegebenenfalls bis zu 25 Gew.% Wasser im Kraftstoff, dadurch gekennzeichnet, daß dem Ethanol ein Gemisch aus C_4 -Kohlenwasserstoffen und Benzin zugesetzt ist,
- a) die Gesamtmenge an C_4 -Kohlenwasserstoffen und Benzin im Kraftstoff 0,1 bis 25 Gew.% beträgt und
 - b) das Verhältnis von C_4 : Benzin, 1 : 500 Gewichtsteile bis 3 : 1 Gewichtsteile beträgt.
8. Kraftstoffe nach den Ansprüchen 5 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Ethanol technisches wasserhaltiges Ethanol ist.
9. Kraftstoff nach den Ansprüchen 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß derselbe aus einem Gemisch aus wenigstens zwei der in den Ansprüchen 1 - 8 offenbarten Kraftstoffen besteht.
10. Kraftstoff nach den Ansprüchen 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß derselbe aus einem Gemisch aus wenigstens einem der in den Ansprüchen 1 - 8 offenbarten Kraftstoffen und einem Kraftstoff auf Methanolbasis besteht, der gegebenenfalls bis 15 Gew.% Wasser enthält und der ein Gemisch aus C_4 -Kohlenwasserstoffen und ein Gemisch aus C_5 -Kohlenwasserstoffen enthält, wobei
- a) die Gesamtmenge an C_4 - und C_5 -Kohlenwasserstoffen im Kraftstoff 0,1 - 15 Gew.% beträgt und
 - b) das Verhältnis von C_4 : C_5 -Kohlenwasserstoffen 1 : 500 Gewichtsteile bis 3 : 1 Gewichtsteile beträgt.
11. Kraftstoff nach den Ansprüchen 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Methanol undestilliertes technisches Methanol ist.

12. Kraftstoff nach den Ansprüchen 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß derselbe aus einem Gemisch aus wenigstens einem der in den Ansprüchen 1 - 11 offenbarten Kraftstoffen besteht und einem Kraftstoff auf Ethanolbasis, der gegebenenfalls bis zu 25 Gew.% Wasser enthält und der ein Gemisch aus C_4 -Kohlenwasserstoffen und ein Gemisch aus C_5 -Kohlenwasserstoffen enthält, wobei
- a) die Gesamtmenge an C_4 - und C_5 -Kohlenwasserstoffen im Kraftstoff 0,1 - 15 Gew.% beträgt und
 - b) das Verhältnis von C_4 : C_5 -Kohlenwasserstoffen 1 : 500 Gewichtsteile bis 3 : 1 Gewichtsteile beträgt.
13. Kraftstoff nach den Ansprüchen 1 - 12, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Ethanol technisches, wasserhaltiges Ethanol ist.
14. Kraftstoff nach den Ansprüchen 1 - 13, dadurch gekennzeichnet, daß derselbe aus einem Gemisch von wenigstens zwei der unter den Ansprüchen 1 - 13 offenbarten Kraftstoffen besteht.

1140

0166005

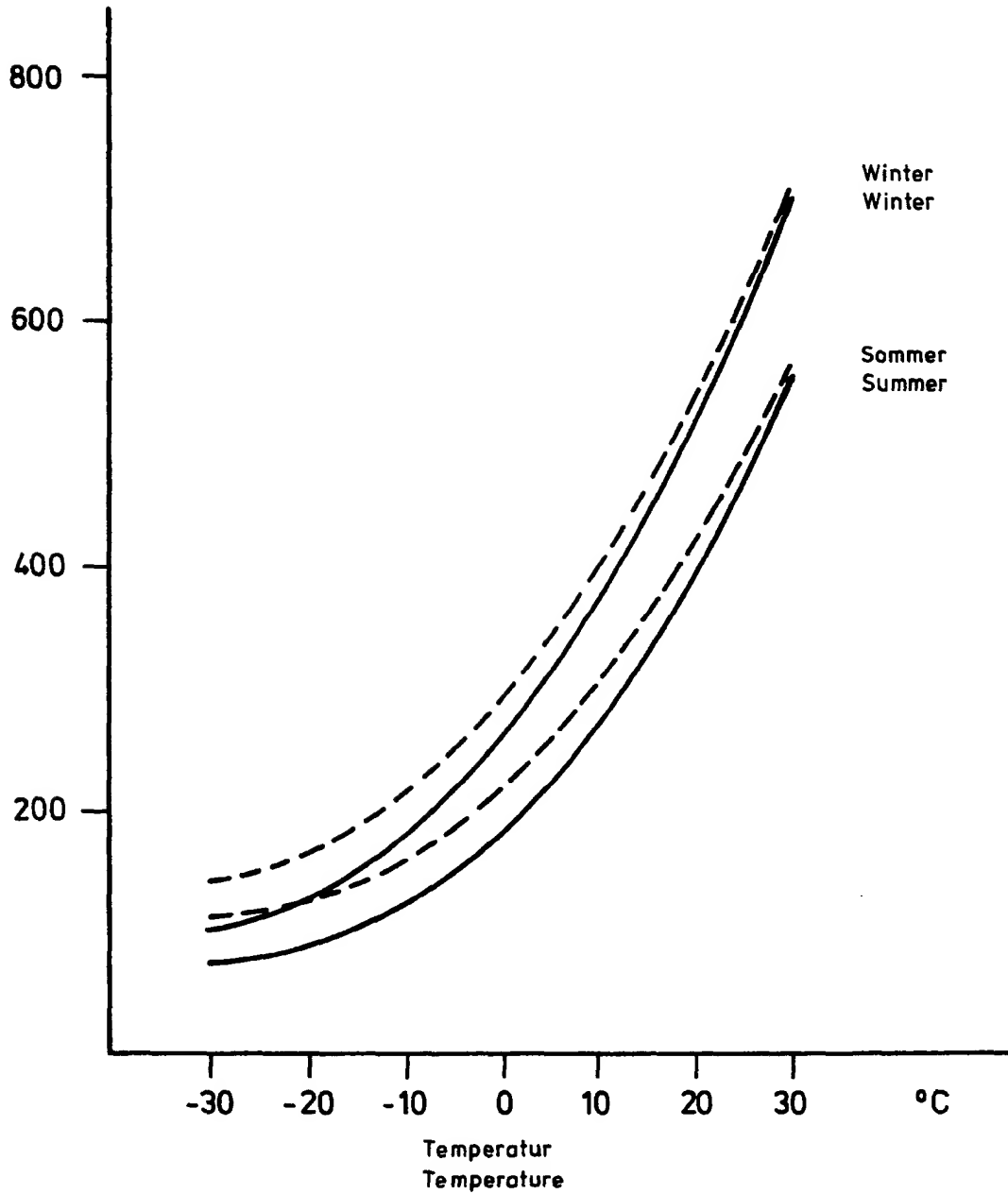
Figur 1
Figur 1

M 100 mit C₅ / C₆-Schnitt und C₄
als Zumischkomponenten

M 100 with addition of C₅ / C₆-
fraction and C₄-fraction

Dampfdruck (absolut)
Vapor pressure (absolute)

mbar



— R in methanolbasis
"pure" methanol
- - - Rohmethanolbasis.
"crude" methanol

21.10

: 0166006

Figur 2
Figure 2

M 100 mit C₅ - C₇ - Schnitt und C₄
als Zumischkomponenten

M 100 with addition of C₅ - C₇ -
fraction and C₄-fraction

Dampfdruck (absolut)
Vapor pressure (absolute)

m bar

800

600

400

200

-30

-20

-10

0

10

20

30

°C

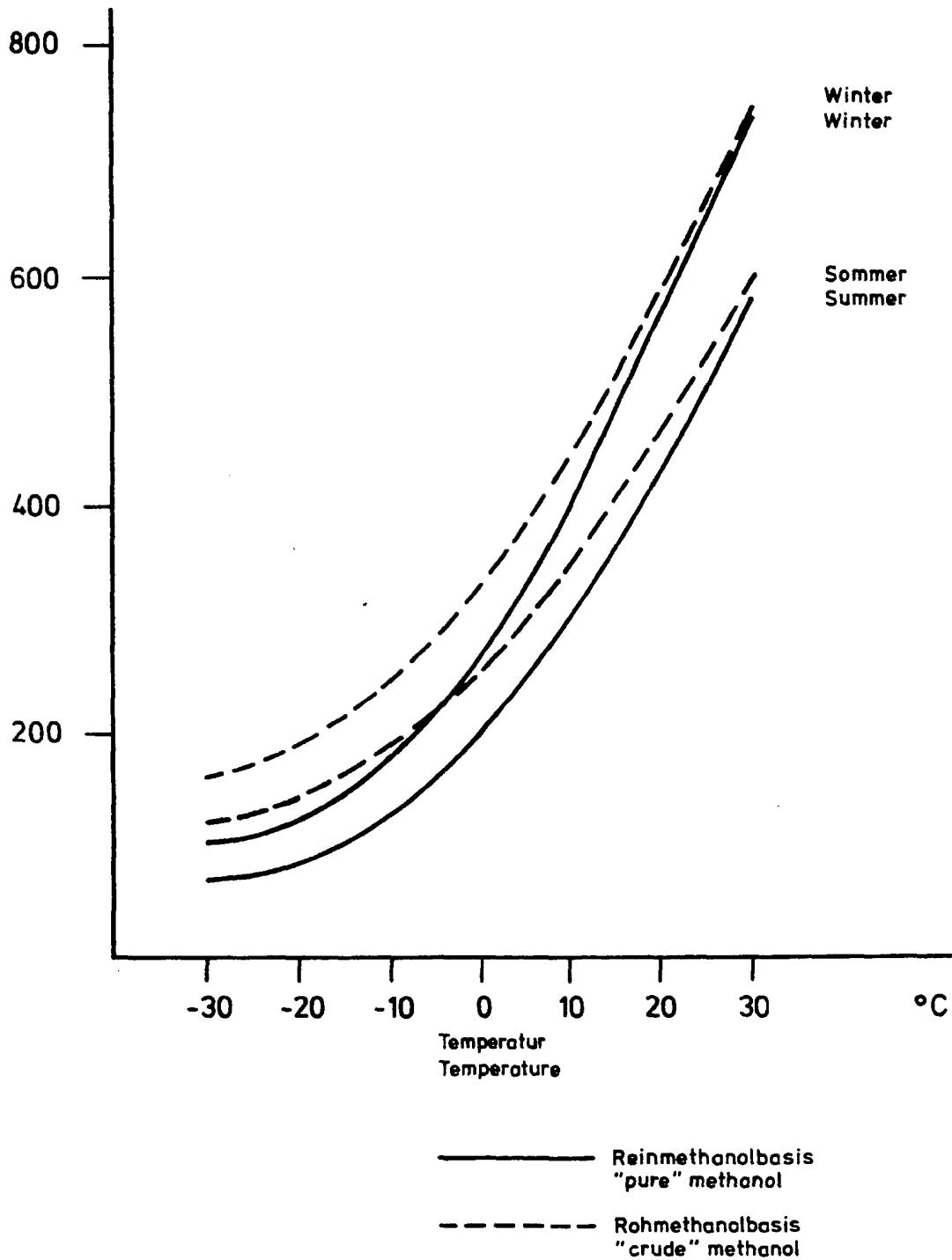
Temperatur
Temperature

Winter
Winter

Sommer
Summer

——— Reinmethanolbasis
"pure" methanol

----- Rohmethanolbasis
"crude" methanol



3/10

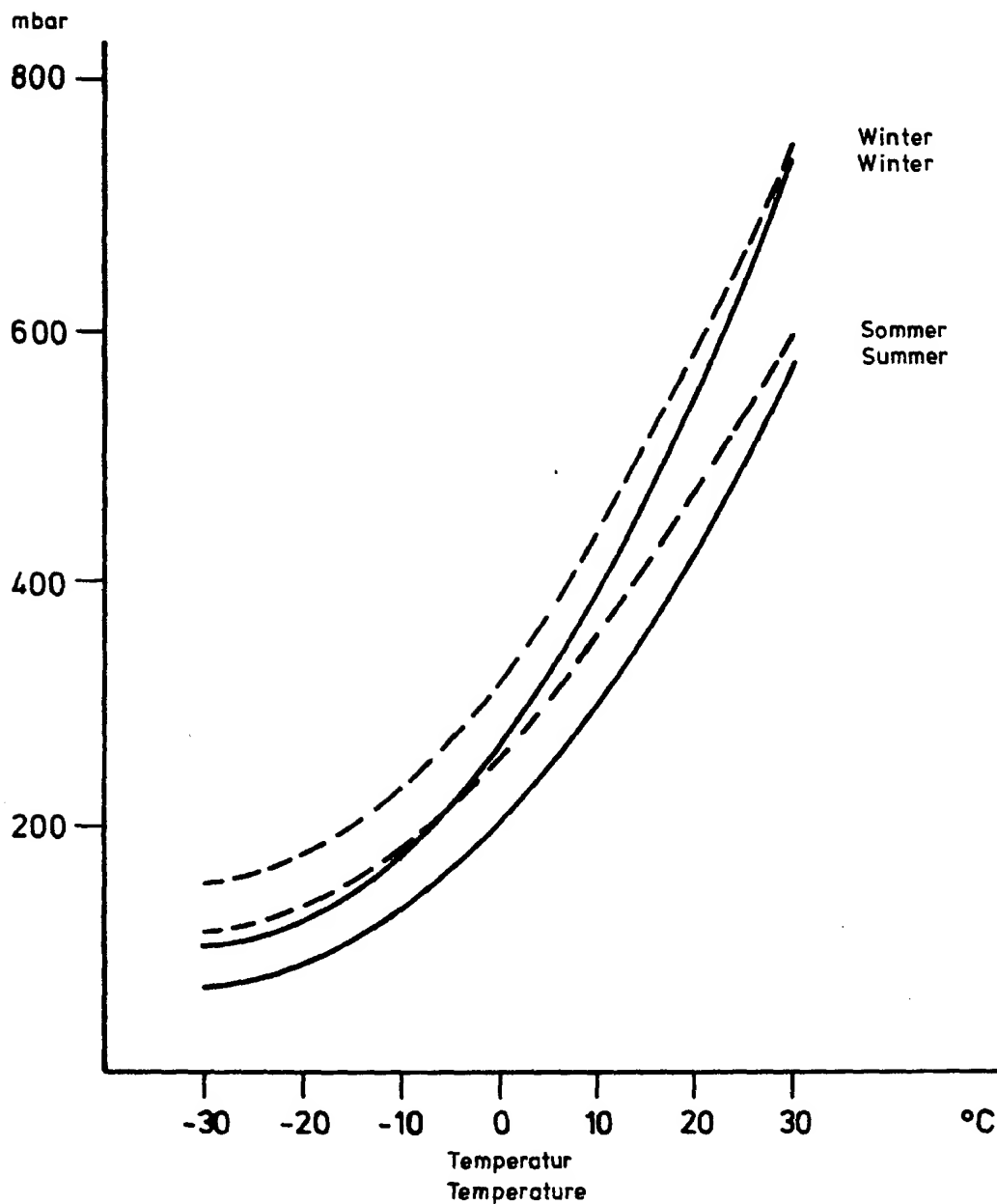
0166006

Figur 3
Figure 3

M 100 mit OK und C₄
als Zumischkomponenten

Dampfdruck (absolut)
Vapor pressure (absolute)

M 100 with addition of gasoline
and C₄-fraction



— Reinmethanolbasis
"pur " methanol

- - - Rohmethanolbasis
"crude" methanol

4/10

0166006

Figur 4
Figure 4

E 100 (Ethanol 95,6 % ig)
mit C₅/C₆-Schnitt und C₄ als Zumischkomponenten

Dampfdruck (absolut)
Vapor pressure (absolute)

E 100 (Ethanol 95,6 % ig)
with addition of C₅/C₆-fraction and C₄-fraction

mbar

1000

800

600

400

200

-30

-20

-10

0

10

20

30

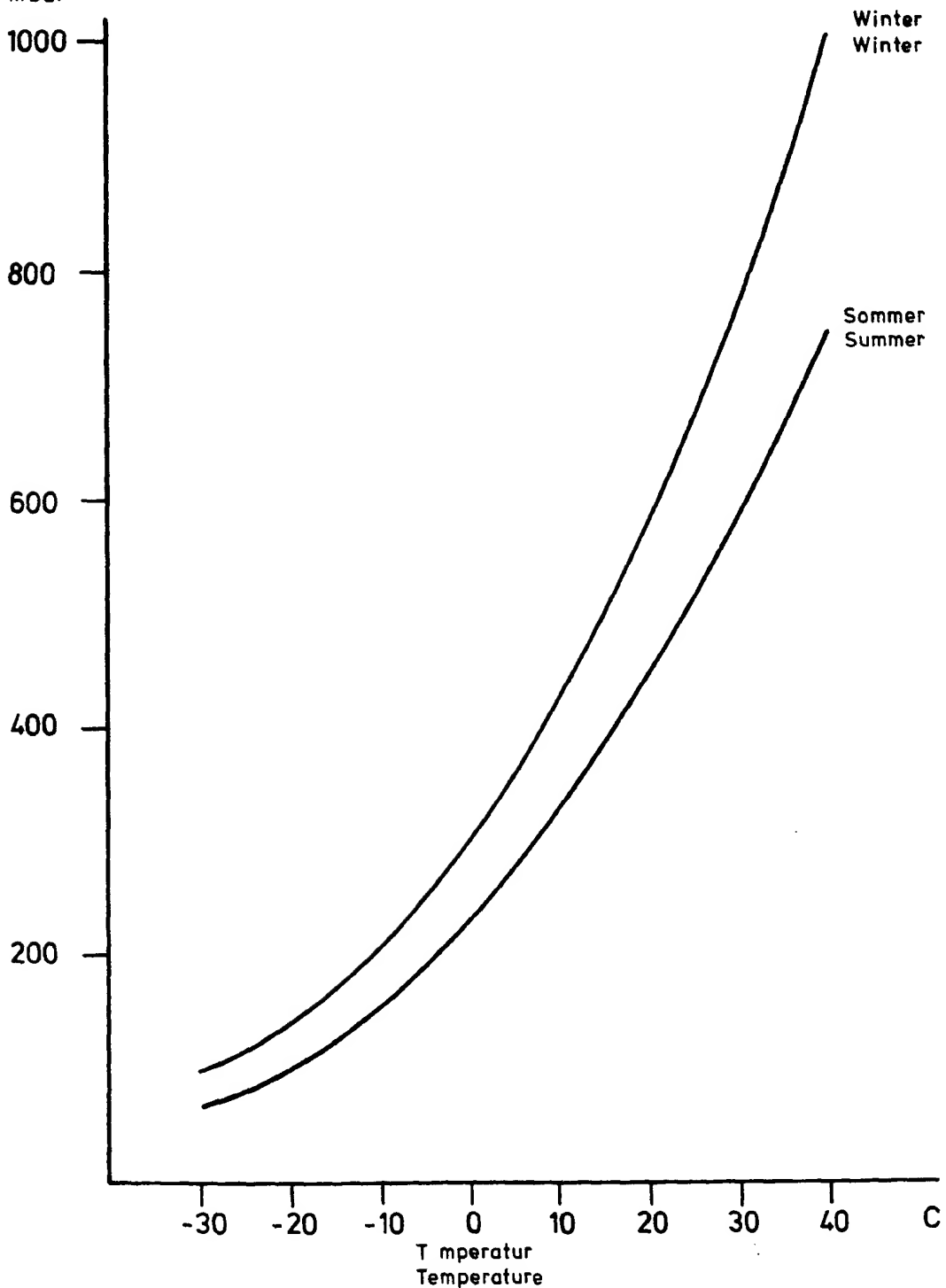
40

C

T mperatur
Temperature

Winter
Winter

Sommer
Summer



5/10

0166006

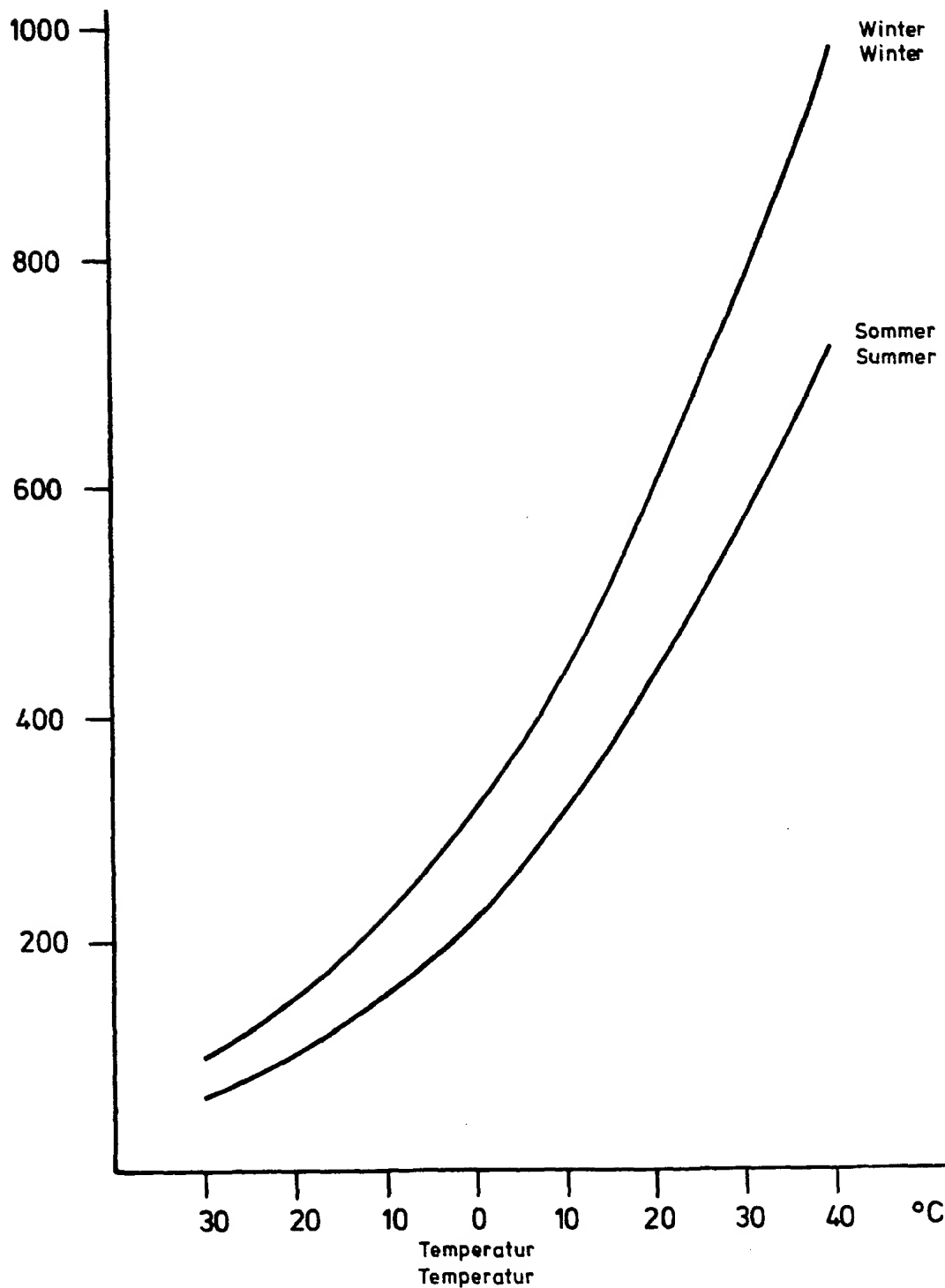
Figur 5
Figure 5

E 100 (Ethanol 95,6 %ig)
mit C₅-C₇-Schnitt und C₄ als Zumischkomponenten

Dampfdruck (absolut)
Vapor pressure (absolute)

E 100 (Ethanol 95,6 %ig)
with addition of C₅-C₇-fraction and C₄-fraction

mbar



6/10

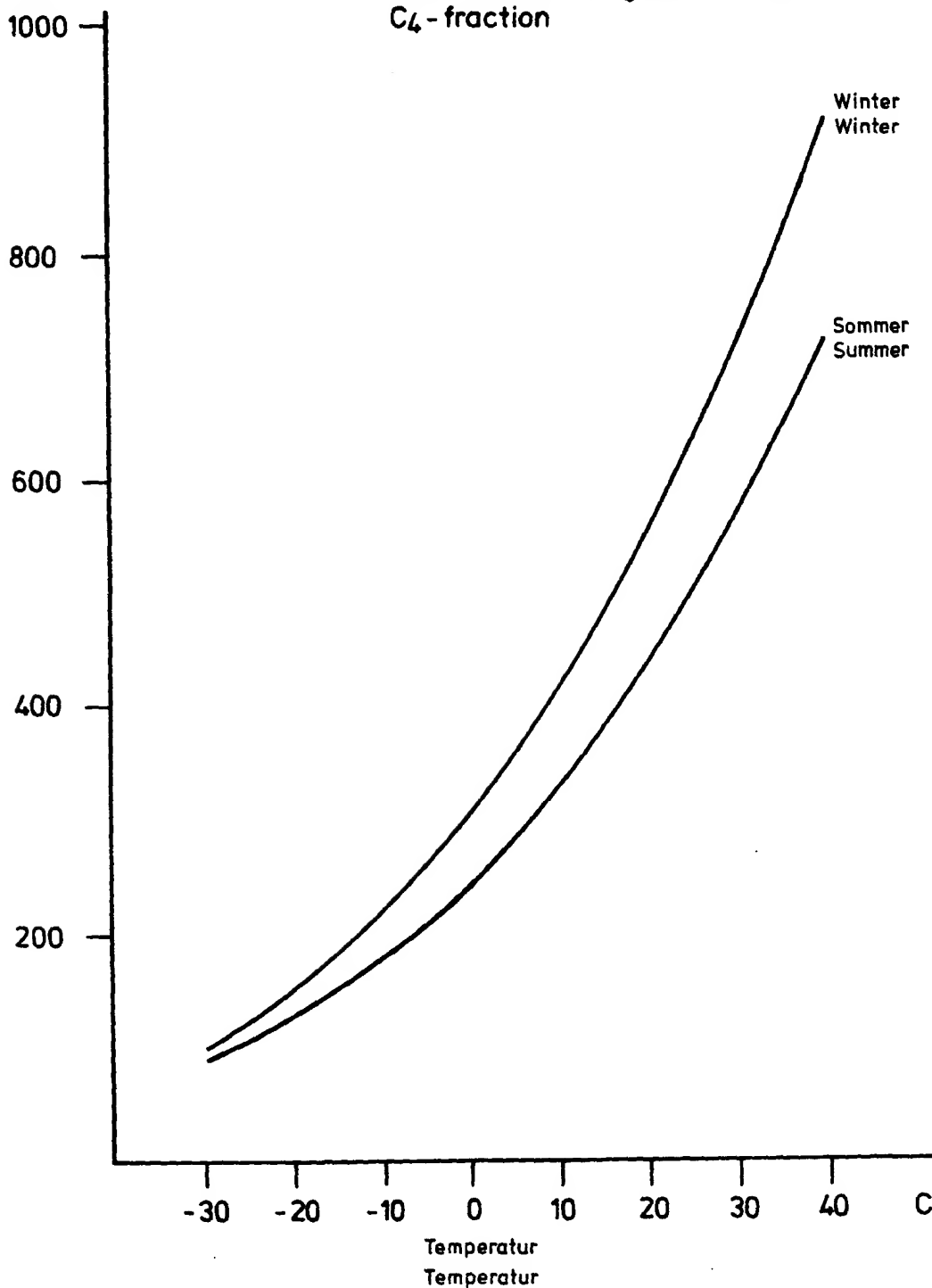
0156006

Figur 6
Figure 6

E 100 (Ethanol 95,6 %ig)
mit OK und C₄ als Zumischkomponenten

Dampfdruck (absolut)
Vapor pressure (absolute)
mbar

E 100 (Ethanol 95,6 %ig)
with addition of gasoline and
C₄-fraction



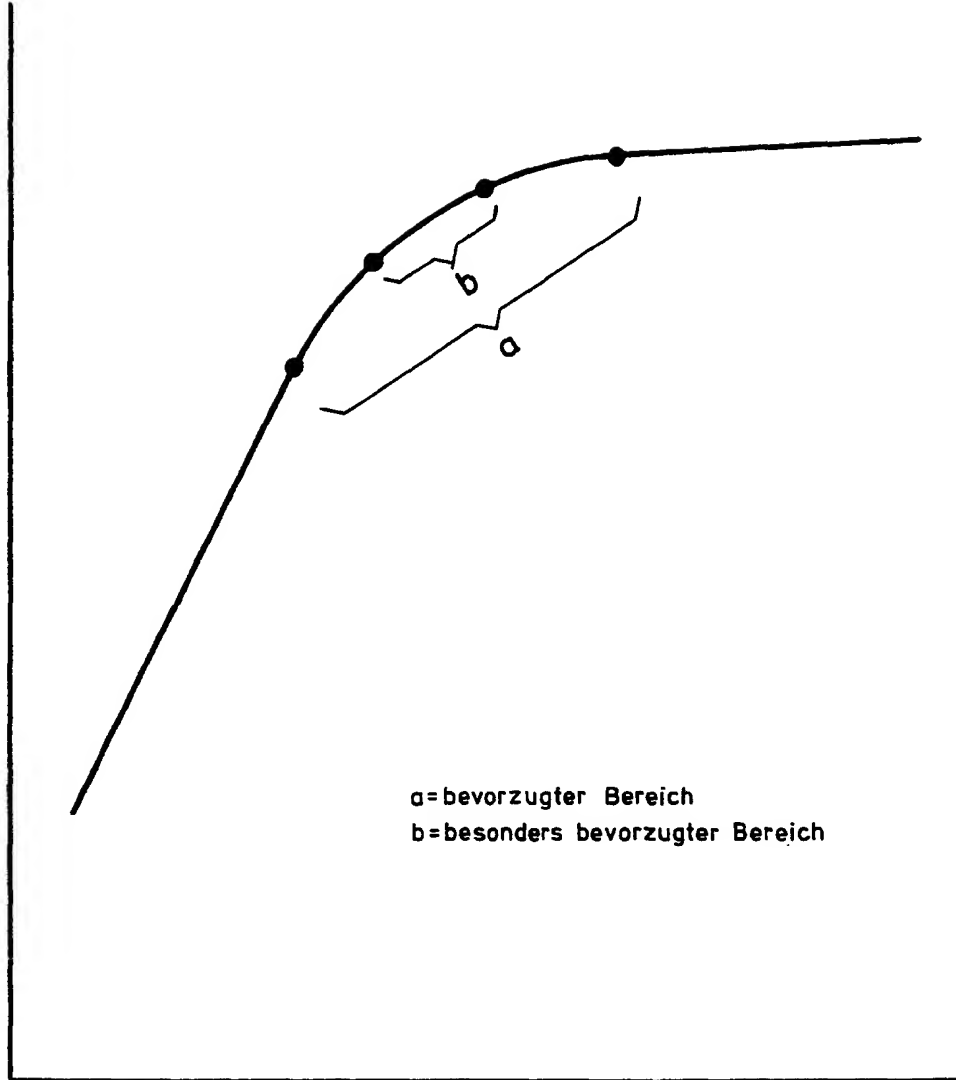
7/10

0166006

Figur 7
Figure 7

Dampfdruck (absolut)
Vapor pressure (absolute)

mbar



a=bevorzugter Bereich

b=besonders bevorzugter Bereich

Kohlenwasserstoff - Konzentration
Hydrocarbon concentration

8/10

0166006

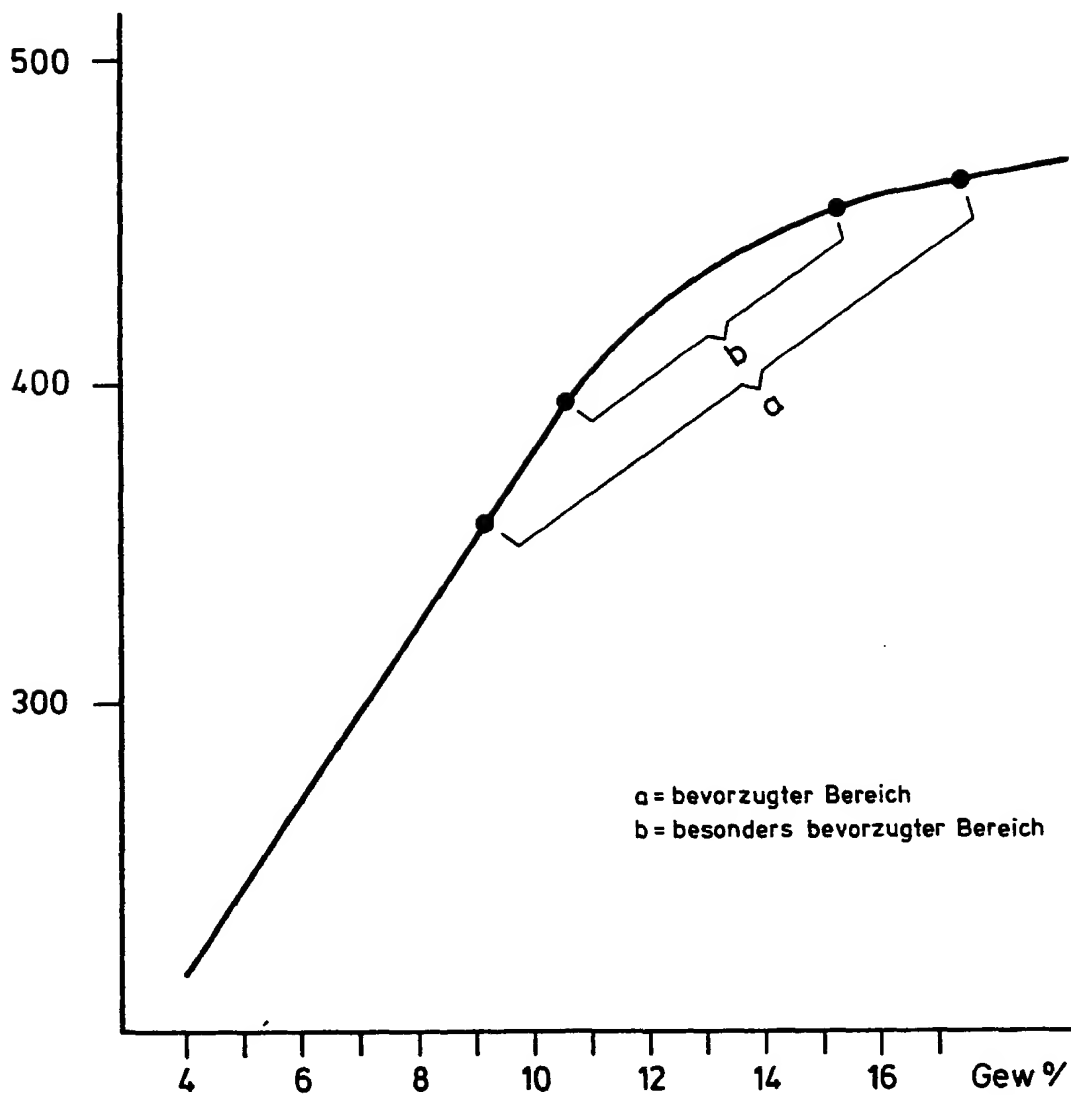
Figur 8
Figure 8

Konzentration an C₅/C₆ (1:1) in
Ethanol (95,6 %ig)

Concentration of C₅/C₆ (1:1) in
Ethanol (95,6 %ig)

Dampfdruck (absolut)
Vapor pressure (absolute)

mbar



9/10

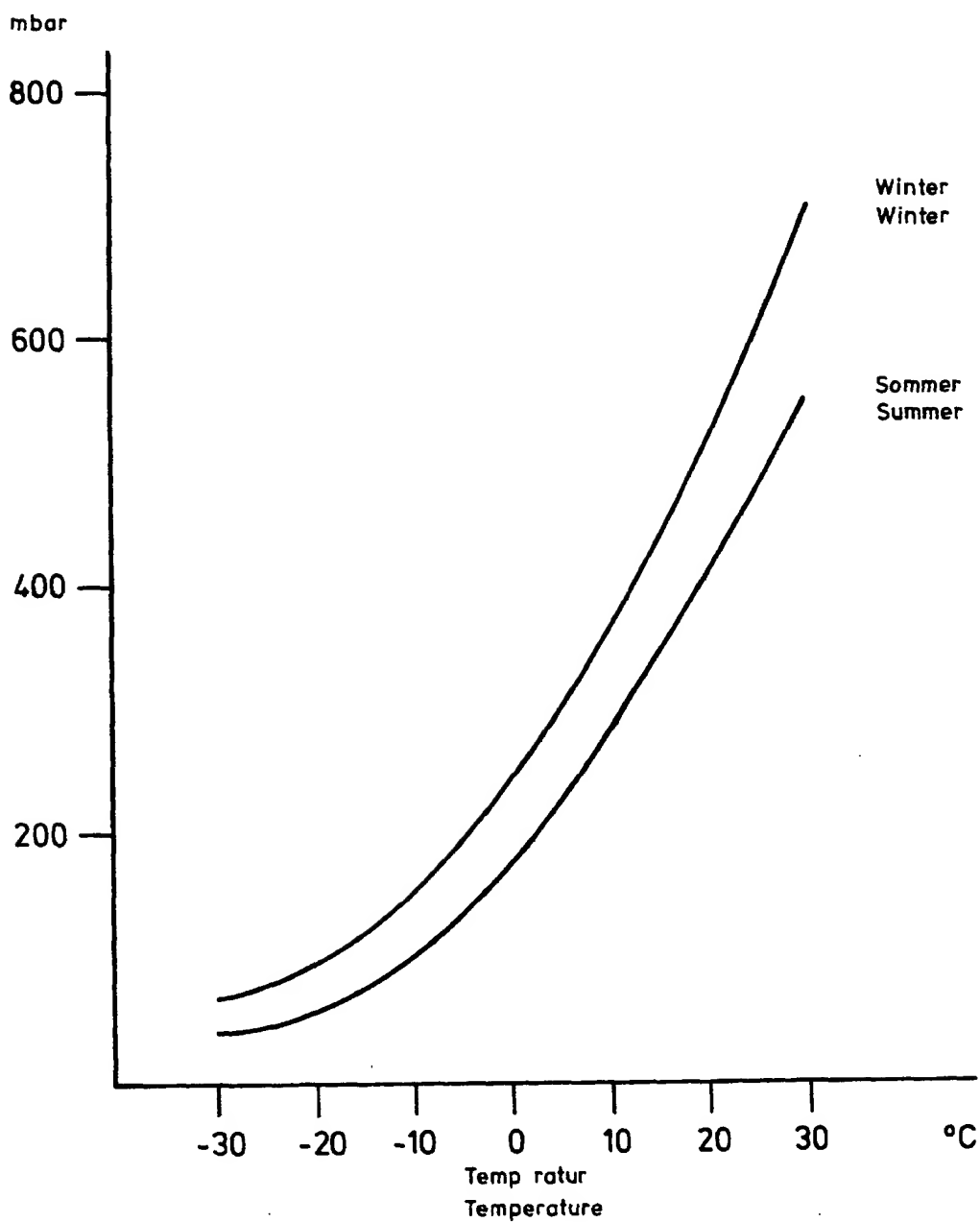
0166006

Figur 9
Figure 9

M 100 (R inmethanol)
Isopentan - Zusatz

M 100 ("pure" methanol)
Addition of isopentane

Dampfdruck (absolut)
Vapor pressure (absolute)



16/10

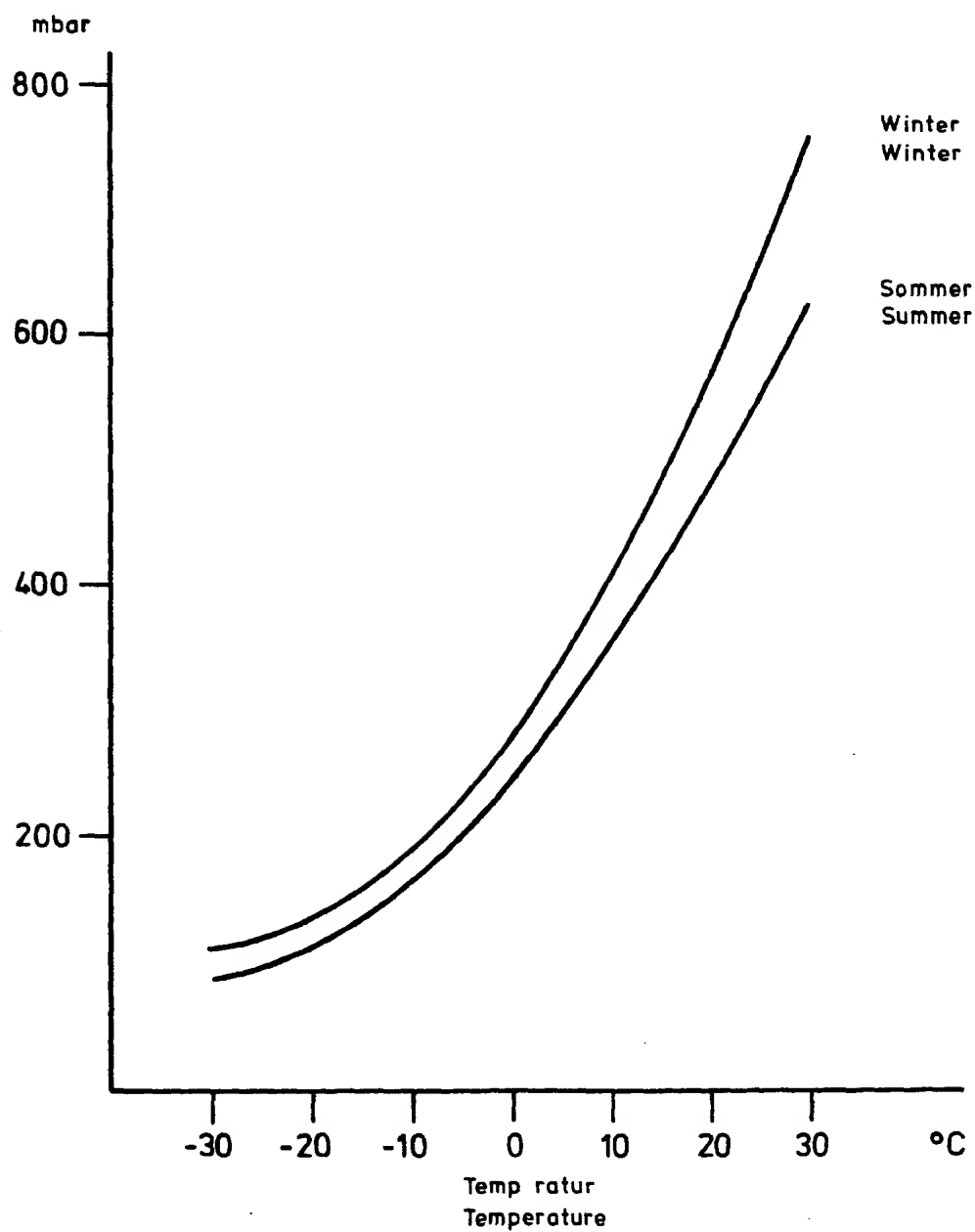
0166006

Figur 10
Figure 10

M 100 - (Rohmethanol)
Isopentan - Zusatz

M 100 ("crude" methanol)
Addition of isopentane

Dampfdruck (absolut)
Vapor pressure (absolute)



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	FR-A-2 251 614 (LINDE AG) * Seite 6, Tabelle 2; Anspruch 1 *	1	C 10 L 1/02
A	US-A-4 333 739 (NEVES) * Anspruch 1 *	5, 7	
D, A	DE-A-2 806 673 (SUZUKI) * Ansprüche 1, 3, 4, 5 *	1, 3, 5, 7, 9, 14	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 10 L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29-05-1985	Prüfer DE HERDT O.C.E.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

10

POWERED BY **Dialog**

Process for regenerating soot filters of diesel engines.
Verfahren zur Regeneration von Russfiltern an Dieselmotoren.
Procede pour la regeneration de filtres a suie pour moteurs diesel.

Assignee:

Degussa Aktiengesellschaft, (204100), Weissfrauenstrasse 9, D-6000 Frankfurt am Main 1, (DE),
(applicant designated states: DE;FR;GB;IT;SE)

Inventor:

Engler, Bernd, Dr., Treuener Strasse 2, D-6450 Hanau 9, (DE)
Schubert, Peter, Dr., Kantstrasse 5, D-7889 Grenzach-Wyhlen, (DE)
Wannemacher, Gerhard, Dr., Hauptstrasse 25, D-6106 Erzhausen, (DE)

Patent

Country Code/Number	Kind	Date
EP 405310	A2	January 02, 1991 (Basic)
EP 405310	A3	August 21, 1991

Application

Country Code/Number	Date
EP 90111614	June 20, 1990

Priority Application Number (Country Code, Number, Date): DE 3920757 (890624)

Designated States: DE; FR; GB; IT; SE

International Patent Class: F01N-003/02

Cited Patents (EP A): EP 244798 A; EP 222355 A; GB 2134407 A; US 4359863 A; GB 2084898 A;
US 4359862 A; GB 2064983 A; US 4759918 A; DE 3536315 A; EP 154145 A

Cited References (EP A):

- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 5, no. 183 (M-097) 21 November 1981, & JP-A-56 104112 (NIPPON SOKEN) 19 August 1981,
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 172 (M-397) 17 Juli 1985, & JP-A-60 43113 (MITSUBISHI JIDOSHA KOGYO) 07 M[rz 1985,
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 8, no. 284 (M-348) 26 Dezember 1984, & JP-A-59 150918 (HITACHI SEISAKUSHO) 29 August 1984,

Abstract: EP 405310 A2 (Translated)

A process for regenerating soot filters of diesel engines is presented. The hot engine exhaust gas is passed over an oxidation catalyst upstream of the soot filter and is then treated with a vaporised readily ignitable fuel. The amount of fuel is adjusted to reach a final adiabatic temperature of 300 - 1000.C.



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: **90111614.5**

(51) Int. Cl.⁵: **F01N 3/02**

(22) Anmeldetag: **20.06.90**

(30) Priorität: **24.06.89 DE 3920757**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.01.91 Patentblatt 91/01

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT SE

(89) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **21.08.91 Patentblatt 91/34**

(71) Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**
Weissfrauenstrasse 9
W-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

(72) Erfinder: **Engler, Bernd, Dr.**
Treuener Strasse 2
W-6450 Hanau 9(DE)
Erfinder: **Schubert, Peter, Dr.**
Kantstrasse 5
W-7889 Grenzach-Wyhlen(DE)
Erfinder: **Wannemacher, Gerhard, Dr.**
Hauptstrasse 25
W-6106 Erzhausen(DE)

(54) **Verfahren zur Regeneration von Russfiltern an Dieselmotoren.**

(57) Es wird ein Verfahren zur Regeneration von Rußfiltern (6) an Dieselmotoren vorgestellt. Man führt dabei das heiße Motorabgas über einen Oxidationskatalysator (5), der dem Rußfilter vorgeschaltet ist und beaufschlagt ihn dann mit einem verdampften leicht entzündlichen Brennstoff. Die Brennstoffmenge ist auf Erreichung einer adiabatischen Endtemperatur von 300 - 1000 °C abgestimmt.

EP 0 405 310 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 1614
Seite 1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
X	EP-A-0244798 (W.R. GRACE & CO) * Spalte 6, Zeile 28 - Spalte 8, Zeile 12; Figuren 2, 3 *	1, 3, 6	F01N3/02
X	EP-A-0222355 (CORNELISON) * Seite 6, letzter Absatz - Seite 7, Absatz 2 * * Seite 8, Absätze 3 - 5 * * Seite 11, Absatz 2 - Seite 13, Absatz 1; Figur 2 *	1, 6, 9	
X	GB-A-2134407 (FORD MOTOR COMPANY) * Seite 2, Zeile 71 - Seite 3, Zeile 75; Figuren 1, 2 *	1, 7-9	
X	US-A-4359863 (VIRK) * Zusammenfassung *	1, 7, 8	
A	* Spalte 2, Zeile 52 - Spalte 6, Zeile 52; Figuren 1, 2 *	3	
X	GB-A-2084898 (TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION) * Zusammenfassung * * Seite 2, Zeile 16 - Seite 3, Zeile 53; Figuren 1, 2 *	1, 7, 8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.5)
X	US-A-4359862 (VIRK) * Spalte 2, Zeile 56 - Spalte 5, Zeile 65; Figuren 1-3 *	1, 7, 8	F01N
X	GB-A-2064983 (TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION) * das ganze Dokument *	1, 8	
A		3, 4, 6	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 5, no. 183 (M-097) 21 November 1981, & JP-A-56 104112 (NIPPON SOKEN) 19 August 1981, * das ganze Dokument *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13 JUNI 1991	Prüfer FRIDEN C.M.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung alleine betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund P : mündliche Offenbarung		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 150 (04/87) (P0405)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 1614
Seite 2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 172 (M-397) 17 Juli 1985, & JP-A-60 43113 (MITSUBISHI JIDOSHA KOGYO) 07 März 1985, * das ganze Dokument *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 8, no. 284 (M-348) 26 Dezember 1984, & JP-A-59 150918 (HITACHI SEISAKUSHO) 29 August 1984, * das ganze Dokument *	1	
A	US-A-4759918 (HOMEIER) * Spalte 3, Zeile 16 - Spalte 5, Zeile 52 *	2, 8, 9	
A	DE-A-3536315 (SUDEUTSCHE KÜHLERFABRIK JULIUS FR. BEHR) * das ganze Dokument *	5	
A	EP-A-0154145 (DEGUSSA)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.5)
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13 JUNI 1991	Prüfer FRIDEN C.M.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

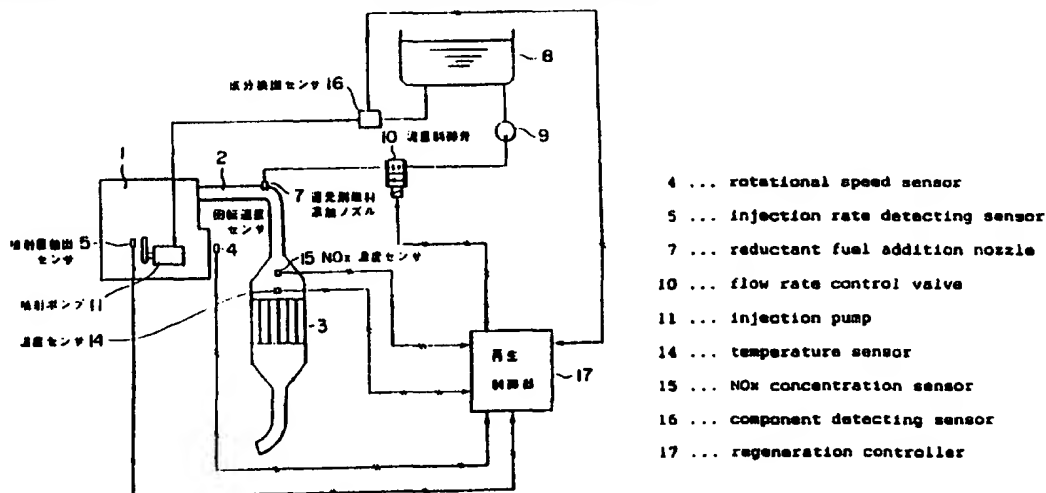
EPO FORM 1503 01/82 (P0403)



(51) 国際特許分類 F01N 3/36, 3/20, 3/08, B01D 53/94, 53/86, 53/56	A1	(11) 国際公開番号 WO97/41336 (43) 国際公開日 1997年11月6日(06.11.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01418 (22) 国際出願日 1997年4月24日(24.04.97) (30) 優先権データ 特願平8/130885 1996年4月26日(26.04.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 小松製作所(KOMATSU LTD.)(JP/JP) 〒107 東京都港区赤坂二丁目3番6号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 若本晃太郎(WAKAMOTO, Koutaro)(JP/JP) 〒323 栃木県小山市横倉新田400 株式会社 小松製作所 小山工場内 Tochigi, (JP) (74) 代理人 代理士 橋爪良彦(HASHIZUME, Yoshihiko) 〒107 東京都港区赤坂二丁目3番6号 小松ビル8階内 Tokyo, (JP)	(81) 指定国 DE, GB, JP, KR, US. 添付公開書類 改訂された国際調査報告書 (88) 改訂された国際調査報告書の公開日: 1997年12月31日(31.12.97)	

(54)Title: APPARATUS AND METHOD FOR REGENERATING NOx CATALYST FOR DIESEL ENGINES

(54)発明の名称 ディーゼルエンジンの NOx 触媒の再生装置及び再生方法



(57) Abstract

An apparatus and a method for regenerating an NOx catalyst for a diesel engine which are capable of regenerating an NOx catalyst which as a lower performance due to accumulated SOx. The regeneration apparatus is provided with an NOx catalyst (3) placed in an exhaust pipe (2), a reductant fuel addition nozzle (7), a flow rate control valve (10) for controlling a feed rate of a reductant fuel supplied to the reductant fuel addition nozzle (7), a sensor (14) for detecting the inlet temperature of the NOx catalyst (3), and a regeneration controller (17) adapted to compute the quantity of SOx taken into the NOx catalyst (3) during a period of time in which the inlet temperature of the reductant fuel is not higher than a predetermined level with a zero feed rate instruction given to the flow rate control valve (10), an output, when the inlet temperature becomes higher than a predetermined level to start adding the reductant fuel, an instruction for supplying the reductant fuel the quantity of which is larger than a predetermined quantity thereof and suitable for the operational condition of a diesel engine (1) to the flow rate control valve (10).

(57) 要約

本発明は、ディーゼルエンジンのNO_x触媒の再生装置及び再生方法であって、SO_xが蓄積して性能低下したNO_x触媒を再生できる。このために、再生装置は、排気管(2)中のNO_x触媒(3)と、還元剤燃料添加ノズル(7)と、還元剤燃料添加ノズル(7)への還元剤燃料の供給量を制御する流量制御弁(10)と、NO_x触媒(3)の入口温度センサ(14)と、入口温度が所定値以下で、流量制御弁(10)への指令が供給量ゼロの期間に、NO_x触媒(3)に取り込まれるSO_x量を演算し、入口温度が所定値より大きくなって還元剤燃料を添加し始める場合において、ディーゼルエンジン(1)の運転状況に適合する所定量よりも多い還元剤燃料量を供給する指令を流量制御弁(10)に出力する再生制御部(17)とを備える。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BE	ベルギー	GM	ギニア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ			TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
		LK	スリランカ	SE	スウェーデン		

**REVISED
VERSION**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01418

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ F01N3/36, F01N3/20, F01N3/08, B01D53/94, B01D53/86,
B01D53/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ F01N3/08-F01N3/36, B01D53/34-B01D53/96

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1997

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 60-33974, B2 (Mazda Motor Corp.), August 6, 1985 (06. 08. 85) (Family: none)	1 - 15
A	JP, 6-66129, A (Toyota Motor Corp.), March 8, 1994 (08. 03. 94) (Family: none)	1 - 15
A	JP, 7-217474, A (Toyota Motor Corp.), August 15, 1995 (15. 08. 95) (Family: none)	1 - 15
A	JP, 8-61052, A (Mitsubishi Motors Corp.), March 5, 1996 (05. 03. 96) & DE, 19522165, A1	1 - 15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

July 23, 1997 (23. 07. 97)

Date of mailing of the international search report

August 5, 1997 (05. 08. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. F01N3/36, F01N3/20, F01N3/08, B01D53/94,
B01D53/86, B01D53/56

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. F01N3/08~F01N3/36, B01D53/34~B01D53/96

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926~1997年
日本国公開実用新案公報 1971~1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 60-33974, B2 (マツダ株式会社), 6. 8月. 1985 (06. 08. 85) (ファミリーなし)	1~15
A	JP, 6-66129, A (トヨタ自動車株式会社), 8. 3月. 1994 (08. 03. 94) (ファミリーなし)	1~15
A	JP, 7-217474, A (トヨタ自動車株式会社), 15. 8月. 1995 (18. 08. 95) (ファミリーなし)	1~15
A	JP, 8-61052, A (三菱自動車工業株式会社), 5. 3月. 1996 (05. 03. 96) & DE, 19522165, A1	1~15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 07. 97

国際調査報告の発送日

05.08.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤村 泰智

3 G

9247

電話番号 03-3581-1101 内線 3355



<p>(51) 国際特許分類6 F01N 3/08, 3/10, 3/18, 3/20, 3/22, 3/24, 3/26, 3/28, 3/30, 3/32, 3/34, 3/36, B01D 53/34, 53/36</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/41336</p> <p>(43) 国際公開日 1997年11月6日(06.11.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01418</p> <p>(22) 国際出願日 1997年4月24日(24.04.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/130885 1996年4月26日(26.04.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 小松製作所(KOMATSU LTD.)(JP/JP) 〒107 東京都港区赤坂二丁目3番6号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 若本晃太郎(WAKAMOTO, Koutaro)(JP/JP) 〒323 栃木県小山市横倉新田400 株式会社 小松製作所 小山工場内 Tochigi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 橋爪良彦(HASHIZUME, Yoshihiko) 〒107 東京都港区赤坂二丁目3番6号 小松ビル8階内 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 DE, GB, JP, KR, US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: APPARATUS AND METHOD FOR REGENERATING NOX CATALYST FOR DIESEL ENGINES</p> <p>(54) 発明の名称 ディーゼルエンジンの NOx 触媒の再生装置及び再生方法</p> <div data-bbox="284 1165 917 1690"> </div> <div data-bbox="974 1333 1396 1648"> <p>4 ... rotational speed sensor 5 ... injection rate detecting sensor 7 ... reductant fuel addition nozzle 10 ... flow rate control valve 11 ... injection pump 14 ... temperature sensor 15 ... NOx concentration sensor 16 ... component detecting sensor 17 ... regeneration controller</p> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>An apparatus and a method for regenerating an NOx catalyst for a diesel engine which are capable of regenerating an NOx catalyst which as a lower performance due to accumulated SOx. The regeneration apparatus is provided with an NOx catalyst (3) placed in an exhaust pipe (2), a reductant fuel addition nozzle (7), a flow rate control valve (10) for controlling a feed rate of a reductant fuel supplied to the reductant fuel addition nozzle (7), a sensor (14) for detecting the inlet temperature of the NOx catalyst (3), and a regeneration controller (17) adapted to compute the quantity of SOx taken into the NOx catalyst (3) during a period of time in which the inlet temperature of the reductant fuel is not higher than a predetermined level with a zero feed rate instruction given to the flow rate control valve (10), an output, when the inlet temperature becomes higher than a predetermined level to start adding the reductant fuel, an instruction for supplying the reductant fuel the quantity of which is larger than a predetermined quantity thereof and suitable for the operational condition of a diesel engine (1) to the flow rate control valve (10).</p>		

(57) 要約

本発明は、ディーゼルエンジンのNO_x触媒の再生装置及び再生方法であって、SO_xが蓄積して性能低下したNO_x触媒を再生できる。このために、再生装置は、排気管(2)中のNO_x触媒(3)と、還元剤燃料添加ノズル(7)と、還元剤燃料添加ノズル(7)への還元剤燃料の供給量を制御する流量制御弁(10)と、NO_x触媒(3)の入口温度センサ(14)と、入口温度が所定値以下で、流量制御弁(10)への指令が供給量ゼロの期間に、NO_x触媒(3)に取り込まれるSO_x量を演算し、入口温度が所定値より大きくなって還元剤燃料を添加し始める場合において、ディーゼルエンジン(1)の運転状況に適合する所定量よりも多い還元剤燃料量を供給する指令を流量制御弁(10)に出力する再生制御部(17)とを備える。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KR	大韓民国	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	RU	ロシア連邦		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LJ	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LK	スリランカ				

明 細 書

ディーゼルエンジンのNO_x触媒の再生装置及び再生方法

技 術 分 野

本発明は、ディーゼルエンジンのNO_x触媒の再生装置及び再生方法に係り、特に、性能が低下したディーゼルエンジンのNO_x触媒を再生する装置及び方法に関する。

背 景 技 術

従来、ディーゼル機関の排気ガス中に含まれるNO_xを還元分解するディーゼル機関の触媒式排気浄化装置としては、日本特開4-330314号公報が知られている。同公報によれば、ディーゼル機関の排気経路に設けられた銅ゼオライト系のNO_x触媒と、NO_x触媒の上流側の排気経路に設けられて、排気ガス中の炭化水素濃度を検出する炭化水素センサと、炭化水素センサの上流側の排気経路に設けられて、炭化水素センサの検出値に基づいて排気ガス中の炭化水素濃度を所定範囲にすべく排気経路に燃料を噴霧する燃料噴霧手段と、から構成されている。この構成によれば、炭化水素濃度の検出値に基づいて、燃料噴霧手段から排気経路内に適宜燃料が噴霧され、排気ガス中の炭化水素濃度が所定範囲に保たれる。燃料噴霧手段から噴霧された燃料は炭化水素系の還元剤として作用し、ディーゼル機関の排気ガス中に含まれる酸素と共同して銅ゼオライト系のNO_x触媒を活性化させる。これにより、排気ガス中のNO_xの還元が促進されることが提唱されている。しかしながら、この銅ゼオライト系のNO_x触媒はNO_xの浄化性能が小さい。従って、高率のNO_x浄化性能を得るためには、多量の還元剤用の炭化水素を必要とし、触媒のランニングコスト上、問題となる。

これに対してアルカリ土類又は稀土類の酸化物と貴金属とを含むNO_x触媒や、銀を活性成分とするNO_x触媒は、銅ゼオライト触媒に比べて少量の還元剤炭

化水素量で高いNO_x浄化率を示すものである。

しかしながら、このアルカリ土類又は稀土類の酸化物と貴金属とを含む高性能のNO_x触媒や、銀を活性成分とするNO_x触媒は、少量の還元剤炭化水素でも高率のNO_x浄化が可能であるが、唯一SO_xに対する耐久性が悪く、実用性が困難であるという問題がある。

発 明 の 開 示

本発明は上記の問題点に着目してなされたもので、ディーゼルエンジンに供給される燃料中の硫黄によりNO_x触媒にSO_xが蓄積されて、性能が低下したNO_x触媒を再生する再生装置及び再生方法を提供することを目的としている。また、本発明の適用対象となるNO_x触媒は、上記したようなアルカリ土類又は稀土類の酸化物と貴金属を含むNO_x触媒や銀を活性成分とするNO_x触媒に限定されるものではなく、一般に排気ガス中のSO_xによって短期間に劣化するNO_x触媒であればどのような様なものであっても適用可能である。

上記目的を達成するため、本発明に係るディーゼルエンジンのNO_x触媒の再生装置の第1の発明は、

灯油等のディーゼル燃料を還元用炭化水素である還元剤燃料として排気管中に所定量添加し、排気管中に配設されると共にSO_xを吸着して性能劣化を起こし易いNO_x触媒により、排気NO_xを還元浄化するディーゼルエンジンのNO_x触媒装置において、

還元剤燃料を排気管中に添加する還元剤燃料添加ノズルと、

還元剤燃料添加ノズルへの還元剤燃料の供給量を制御する流量制御弁と、

NO_x触媒の上流側に配設されるNO_x触媒入口温度センサと、

NO_x触媒入口温度センサからの信号によりNO_x触媒の入口温度が所定値以下で、流量制御弁への指令が供給量ゼロの期間に、ディーゼルエンジンへ供給したディーゼル燃料の量から前記ゼロの期間にNO_x触媒に取り込まれるSO_x量を演算し、入口温度が所定値より大きくなって還元剤燃料を添加し始める場合にお

いて、ディーゼルエンジンの運転状況に適合する所定量よりも多い還元剤燃料量を供給する指令を流量制御弁に出力する再生制御部とを備え、
運転状況に適合する量よりも多い還元剤燃料の添加により、 SO_x によって性能劣化を起こした NO_x 触媒を再生することを特徴としている。

再生装置の第1の発明を主体とする第2の発明は、ディーゼル燃料の種類を選択する選択スイッチと、ディーゼル燃料中の硫黄含有量を検出する成分センサとのいずれか一つを備え、再生制御部は、選択スイッチ及び成分センサのいずれか一つからの信号とディーゼルエンジンへのディーゼル燃料供給量とから、ディーゼルエンジンより排出される SO_x 量を演算し、入口温度が所定値以上になり還元剤燃料を添加し始める場合において、ディーゼルエンジンの運転状況に適合した所定量よりも多い還元剤燃料量を供給する指令を流量制御弁に出力することを特徴とする。

再生装置の第3の発明は、
灯油等のディーゼル燃料を還元用炭化水素である還元剤燃料として排気管中に所定量添加し、排気管中に配設されると共に SO_x を吸着して性能劣化を起こし易い NO_x 触媒により、排気 NO_x を還元浄化するディーゼルエンジンの NO_x 触媒装置において、

還元剤燃料を NO_x 触媒上流側の排気管中に添加する還元剤燃料添加ノズルと、
還元剤燃料添加ノズルへの還元剤燃料の供給量を制御する流量制御弁と、

NO_x 触媒の上流側に配設される NO_x 触媒入口温度センサと、

NO_x 触媒の下流側に配設される炭化水素濃度センサと、

再生制御部とを備え、

再生制御部は、 NO_x 触媒入口温度センサからの信号により NO_x 触媒の入口温度が所定値より大きく、かつ炭化水素濃度センサからの信号により NO_x 触媒下流側の炭化水素濃度が所定値より大きい場合、ディーゼルエンジンの運転状況に適合する所定量よりも多い還元剤燃料量を添加する指令を流量制御弁に出力して、 SO_x によって性能劣化を起こした NO_x 触媒を再生することを特徴としてい

る。

本発明に係るディーゼルエンジンの NO_x 触媒の再生方法の第1の発明は、灯油等のディーゼル燃料を還元用炭化水素である還元剤燃料として排気管中に所定量添加し、排気管中に配設されると共に SO_x を吸着して性能劣化を起し易い NO_x 触媒により、排気 NO_x を還元浄化するディーゼルエンジンの NO_x 触媒による浄化方法において、

SO_x により劣化した NO_x 触媒を再生する際、

ディーゼルエンジンが運転されて、かつ NO_x 触媒の入口温度が所定温度以下であることにより還元剤燃料の添加を中止している期間に、 NO_x 触媒に取り込まれる SO_x の量を算出し、

ディーゼルエンジンの運転条件が変動して入口温度が所定値より大きくなって還元剤燃料を添加するときに、運転状況に適合する還元剤燃料量よりも多い所定の還元剤燃料量を、 SO_x による劣化を再生するために添加することを特徴としている。

再生方法の第1の発明を主体とする第2の発明は、運転状況に適合する還元剤燃料量よりも多い所定の還元剤燃料量は、エンジンの運転状況によらず、運転状況に適合する還元剤燃料量に、一定の還元剤燃料量を加えた量であることを特徴とする。

再生方法の第1の発明を主体とする第3の発明は、運転状況に適合する還元剤燃料量よりも多い所定の還元剤燃料量は、運転状況に適合する還元剤燃料量に対して、一定の割合だけ増加させた還元剤燃料量であることを特徴とする。

再生方法の第1の発明を主体とする第4の発明は、運転状況に適合する還元剤燃料量よりも多い所定の還元剤燃料量は、運転状況から決まる排気ガス中の NO_x 濃度、排ガス流量及び排ガス温度と、 NO_x 触媒に取り込まれている SO_x の量とから演算して求められる可変量であることを特徴とする。

再生方法の第1の発明を主体とする第5の発明は、 NO_x 触媒に取り込まれている SO_x 量の算出は、ディーゼルエンジンへのディーゼル燃料の供給量より求

めることを特徴とする。

再生方法の第1の発明を主体とする第6の発明は、 NO_x 触媒の再生が完了する前に、ディーゼルエンジンの運転条件が変動し、入口温度が所定値以下になって還元剤燃料の添加を停止する時には、添加停止時点での NO_x 触媒の累積 SO_x 量を記憶し、

還元剤燃料添加の停止期間での NO_x 触媒の SO_x 累積量は、記憶された累積 SO_x 量に対して逐次、停止期間でのディーゼルエンジン運転条件に応じて NO_x 触媒に取り込まれる SO_x 量を加算して求めることを特徴とする。

再生方法の第1の発明を主体とする第7の発明は、 NO_x 触媒の再生が完了する前に、ディーゼルエンジンが停止するときには、停止時点での NO_x 触媒の累積 SO_x 量を記憶し、ディーゼルエンジンの停止後、累積 SO_x 量の記憶を保持し、次のディーゼルエンジンの運転時、記憶された累積 SO_x 量に逐次、 NO_x 触媒に新たに取り込まれる SO_x 量を加算することを特徴とする。

再生方法の第1の発明を主体とする第8の発明は、 NO_x 触媒への SO_x の取り込み量は、ディーゼルエンジンに供給されるディーゼル燃料中の硫黄含有量により求めることを特徴とする。

再生方法の第1の発明を主体とする第9の発明は、 NO_x 触媒の再生が完了したとき、運転状況に適合する還元剤燃料量よりも多い所定の還元剤燃料量を、再生完了時点でのディーゼルエンジンの運転状況に適合した量に変更することを特徴とする。

再生方法の第9の発明を主体とする第10の発明は、 NO_x 触媒の再生が完了したと判定される時点は、再生中において NO_x 触媒から除去される SO_x 量を逐次演算し、同時に NO_x 触媒に残留している SO_x 量から除去 SO_x 量を減じて再生中の残留 SO_x 量を算出し、この算出した再生中の残留 SO_x 量が所定値以下になった時であることを特徴とする。

再生方法の第10の発明を主体とする第11の発明は、再生中において NO_x 触媒から除去される SO_x 量は、再生時のディーゼルエンジンの運転状況から決

まる排気ガス中の NO_x 濃度、排ガス流量、排ガス温度、 NO_x 触媒に取り込まれている SO_x 量、及び還元剤燃料の添加量の少なくとも1つ以上により演算して求められることを特徴とする。

再生方法の第12の発明は、

灯油等のディーゼル燃料を還元用炭化水素である還元剤燃料として排気管中に所定量添加し、排気管中に配設されると共に SO_x を吸着して性能劣化を起こし易い NO_x 触媒により、排気 NO_x を還元浄化するディーゼルエンジンの NO_x 触媒による浄化方法において、

SO_x により劣化した NO_x 触媒を再生する際、 NO_x 触媒の上流側の入口温度が所定値より大きく、かつ NO_x 触媒の下流側の炭化水素濃度が所定値より大きい場合、ディーゼルエンジンの運転状況に適合する所定量よりも多い還元剤燃料量を添加することを特徴としている。

以上の本発明に関する作用原理について、アルカリ土類又は稀土類の酸化物と貴金属とを含む NO_x 触媒を例にして説明する。アルカリ土類又は稀土類の酸化物と貴金属とを含む NO_x 触媒は、還元剤炭化水素が添加されていない場合、或いは触媒の温度が所定の温度以下であり還元剤炭化水素が添加されていても NO_x 浄化反応として作用しない場合には、排気ガス中の SO_x によって急速に劣化することが判った。さらに、 SO_x を取り込むことによって劣化した触媒は、温度が所定以上になり還元剤炭化水素が反応し始めると、取り込んだ SO_x を触媒表面より放出し、性能を回復する。その回復速度は、排ガスの温度、排ガス中の NO_x 濃度（量）、排ガスに添加される還元剤炭化水素の量、及び NO_x 触媒に取り込まれている SO_x の量に依存することが判った。本発明は以上の知見を基になされたものである。このため、まず、 NO_x 触媒上流側温度及びエンジン負荷が所定値以下の時における、ディーゼルエンジンへの燃料の供給量から排ガス中の SO_x 量を求めて、 NO_x 触媒に取り込まれる SO_x 量を算出する。この演算処理を触媒上流側温度が所定値以下でエンジンが運転されている期間継続し、 NO_x 触媒に取り込まれる SO_x 量を積算する。その後、エンジンの運転条件が

変動してNO_x触媒入口の温度が所定値以上になった場合に、排気ガス中に運転状況に適合した還元剤燃料量よりも多い所定の還元剤燃料量を供給し、排気管中のNO_x触媒を再生する。この時に供給する還元剤燃料をエンジン運転状況に適合した量とした場合、NO_xの浄化性能は不十分であると同時に、SO_xによって劣化したNO_x触媒の再生も緩慢なものとなる。従って、還元剤燃料の供給を開始してからなるべく短時間のうちにNO_x触媒の性能を回復させるために、適合量よりも多い還元剤燃料を供給する必要が有る。

図13A～図13Dに示すように、排気ガス中の酸素と二酸化硫黄がNO_x触媒に入ると、NO_x触媒の活性金属の担体は硫酸塩化担体となりSO_x劣化状態に変質する。このSO_x劣化状態に変質した担体は炭化水素と酸化窒素が入ると、酸性硫酸が生成し、これが担体細孔内より揮発することによって、担体は再活性化状態に戻るものと推定している。この酸性硫酸の生成速度はガス中のNO_x濃度、炭化水素濃度、温度に依存し、さらに酸性硫酸の揮発速度はガスの温度に依存する。従って、運転状況に適合した量よりも過剰な還元剤燃料を供給してNO_x触媒を再生する時間は、ディーゼルエンジンの運転状況及びNO_x触媒入口のガス温度を基にして決められるものであることが判る。

上記NO_x触媒のSO_x劣化及び再生メカニズムは、NO_x触媒としてアルカリ土類又は稀土類の酸化物と貴金属を含むものにおいてであるが、Ag/アルミナ触媒の様にSO_xによって急速に性能劣化を示す他のNO_x触媒においても同様の再生メカニズムでSO_x劣化を再生することができると考えられる。

図面の簡単な説明

図1は本発明の第1実施例に係るディーゼルエンジンのNO_x触媒の再生装置の構成説明図である。

図2は本発明の第1実施例に係るNO_x触媒の再生方法のフローチャートである。

図3は本発明の第1実施例に係るNO_x触媒の温度とNO_x触媒中のSO_x除

去効率との関係を示す図である。

図 4 は本発明の第 1 実施例に係る NO_x 触媒の累積 SO_x 量と NO_x 触媒中の SO_x 除去効率との関係を示す図である。

図 5 は本発明の第 2 実施例に係るディーゼルエンジンの NO_x 触媒の再生装置の構成説明図である。

図 6 は本発明の第 2 実施例に係る NO_x 触媒の再生方法のフローチャートである。

図 7 は本発明の第 3 実施例に係る NO_x 触媒の再生方法のフローチャートである。

図 8 は本発明の第 3 実施例に係る還元剤燃料の添加量と NO_x 触媒中の SO_x 除去効率の関係を示す図である。

図 9 は本発明の第 4 実施例に係るディーゼルエンジンの NO_x 触媒の再生装置の構成説明図である。

図 10 は本発明の第 4 実施例に係る NO_x 触媒の再生方法のフローチャートである。

図 11 は本発明の第 4 実施例に係る還元剤燃料の添加量マップである。

図 12 は本発明の第 4 実施例に係る NO_x 浄化率、炭化水素濃度及び炭化水素濃度所定値の関係を示す図である。

図 13 A～図 13 D は本発明に係る NO_x 触媒の SO_x 劣化から再活性化までのメカニズムのステップを説明する図であって、図 13 A は第 1 ステップとなる SO_x 劣化過程の説明図である。

図 13 B は第 2 ステップとなる SO_x 劣化状態の説明図である。

図 13 C は第 3 ステップとなる再活性化過程の説明図である。

図 13 D は第 4 ステップとなる再活性化状態の説明図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施例について、図面を参照して説明する。図 1 は、本発明

の第1実施例に係るNO_x触媒3の再生装置であって、ディーゼルエンジン1（以下、エンジン1という）からの排気管2には、排気ガス中のNO_xを浄化するNO_x触媒3が配設されている。NO_x触媒3は、アルカリ土類又は稀土類の酸化物と貴金属とを含み、かつSO_xを吸着し易いNO_x用触媒（例えば、酸化バリウムとパラジウムとを含むNO_x用触媒）、或いは銀を活性成分としてこれをアルミナに担持されてなるNO_x用触媒から構成されている。

エンジン1には、エンジン回転速度を検出する回転速度センサ4が配設され、アクセルペダル（図示せず）に連動するエンジン1のレバー（図示せず）には、ディーゼル燃料の噴射量（即ち、エンジン1へのディーゼル燃料の供給量）を測定する噴射量検出センサ5が配設されている。エンジン1とNO_x触媒3との間には、還元剤燃料（還元用炭化水素）を排気ガスに添加する還元剤燃料添加ノズル7が配設されている。還元剤燃料添加ノズル7には、燃料タンク8よりポンプ9を経た燃料が、流量制御弁10により流量を制御されて供給されている。流量制御弁10は、後述するコントローラからの指令によりエンジン1の運転条件に合わせて制御され、エンジン1から排出されるNO_xを浄化するために必要十分な量の還元剤燃料を、還元剤燃料添加ノズル7に供給している。エンジン1を運転するための燃料は、燃料タンク8から噴射ポンプ11により噴射ノズル（図示せず）に供給され、エンジン1のシリンダ内に噴射される。

NO_x触媒3の上流側の排気管2中には、NO_x触媒3入口温度センサ14（以下、温度センサ14という）と、NO_x濃度センサ15が配設されている。また、燃料タンク8と噴射ポンプ11の間には、エンジン1を運転するための燃料中の硫黄含有量の成分を検出する成分検出センサ16が配設されている。尚、成分検出センサ16の設置場所は、還元剤燃料の流路上或いは燃料タンク8の中であってもよい。各センサ4、5、14、15、16は再生制御部17に接続されている。再生制御部17はコントローラにより構成され、回転速度センサ4、噴射量検出センサ5、温度センサ14、NO_x濃度センサ15及び成分検出センサ16からの信号を受けて、NO_x触媒3の再生の指令を出力している。本実施例

では、NO_x触媒3の温度は、NO_x触媒3の上流側に装着した温度センサ14により測定したが、NO_x触媒3の下流側に温度センサ14を装着して測定しても良いことはいうまでもない。

上記構成によるNO_x触媒3の再生方法について、図2に示すフローにしたがって説明する。

ステップ1では、成分検出センサ16によりエンジン1を運転するための燃料に含有される硫黄の量S_cを検出する。ステップ2では、回転速度センサ4及び噴射量検出センサ5からの信号に基づき、エンジン1のエンジン回転速度N_a、及びエンジン1に作用している負荷P_a等、運転状況を再生制御部17により求める。ステップ3では、温度センサ14によりNO_x触媒3の入口温度T_{c a t}を読み込む。

ステップ4では、NO_x触媒3の入口温度T_{c a t}がしきい値T_Aより大きいか、否かを判定する。例えばトラックや発電機等において、低負荷で排気温度が低い場合には、NO_x触媒3が働かないため、還元剤の添加を止める必要がある。この還元剤添加を中止している条件下では、NO_x触媒3がSO_x劣化を被ることになる。

ステップ4でNO_x触媒3の入口温度T_{c a t}がしきい値T_Aより小さいときには、ステップ5に行く。ステップ5では、エンジン1より排出されるSO_x量(E_xSO_x)を演算し求める。これは、使用燃料の種類とエンジン1にて燃焼される量により決まり、本実施例では、ステップ2で読み取ったエンジン1の運転条件、即ちエンジン回転速度N_a及び負荷P_aに基づいて、エンジン1のシリンダ内への燃料の供給量より求める。

ステップ6では、排出されるSO_x量(E_xSO_x)から、NO_x触媒3に取り込まれるSO_x量($\alpha \cdot E_{x}SO_{x}$)を求めるとともに、累積のSO_x量(C_{a t}SO_x)を求める。本実施例では、NO_x触媒3に取り込まれる累積のSO_x量(C_{a t}SO_x)を〔C_{a t}SO_x=C_{a t}SO_x+ $\alpha \cdot E_{x}SO_{x}$ 〕で演算する。ステップ6の後、ステップ1に戻るが、燃料の変更は一般に頻繁にはな

されないため、ステップ2に戻ってもよい。

ステップ4で、入口温度 T_{cat} がしきい値 T_A より大きい場合には、ステップ7に行く。ステップ7では、累積の SO_x 量($Cat SO_x$)がしきい値 SA より大きいか、否かを判定している。ステップ7で累積の SO_x 量($Cat SO_x$)がしきい値 SA より小さい場合には、ステップ8に行く。ステップ8では、再生制御部17はエンジン1の運転条件に合わせて制御され、エンジン1から排出される NO_x を浄化するために適合する還元剤燃料の添加量 W を排気管2中に添加するように、流量制御弁10に指令を出力する。

本実施例では、エンジン1の運転条件としてステップ2にて読み取ったデータ、即ちエンジン回転速度 N_a とエンジン1の負荷 P_a とにより、排気ガスの流量を求めている。更に、本実施例では、 NO_x 濃度センサ15から得られた排気ガス中の NO_x 濃度値と掛けあわせて求められる排出 NO_x 量と、 NO_x 触媒3の性能とから、必要な還元剤燃料の添加量を求めている。しかし、トラックなどの用途ではオンボードで使える NO_x 濃度センサが開発されていないため、予めマップデータとして、エンジン回転速度 N_a 及び負荷 P_a により還元剤燃料の添加量を求めてもよい。

ステップ8が行われると、ステップ1に戻るが、これはステップ6と同様にステップ2に戻ってもよい。ステップ7で累積の SO_x 量($Cat SO_x$)がしきい値 SA より大きい場合には、ステップ9に行く。

ステップ9では、ステップ8にて算出して指令される添加量 W に対して、更に所定量 R を増加した還元剤燃料、即ち添加量($W+R$)を、排気管2中に添加するように、流量制御弁10に指令を出力する。この目的は、一つには、エンジン1の運転条件に適合する添加量 W よりも多量の添加量 $W+R$ としなければ、必要な NO_x 浄化性能が達成できないこと、二つには、 SO_x によって劣化した NO_x 触媒3の再生速度を早めるためである。本実施例では、還元剤燃料の増量分 R をエンジン1の運転条件に関わらず常に一定量としているが、エンジン1の運転条件から決まる添加量 W に対して一定の割合 r だけ増量させると言う制御でも良

い。この場合には、ステップ8にて実行すると同様の作業をステップ9においても実施することになる。

ステップ9が行われると、ステップ10に移り、エンジン1の運転条件、NOx触媒3の入口温度 T_{cat} 、累積のSOx量($CatSOx$)、及び還元剤燃料添加量 R に基づいて、この条件下でNOx触媒3から除去されるSOx量 U_s を求める。

本実施例では、NOx濃度センサ15により得られた排気中のNOx濃度を測定する。また、NOx触媒3中のSOxが除去される効率 K_a は、触媒表面にて生成する含窒素炭化水素化合物濃度、即ち、排気中のNOx濃度と添加されている還元剤燃料の量と排ガス温度とに依存する。この温度に対して除去効率 K_a は、図3に示すように最適温度がある。図3は、横軸に温度を、縦軸にNOx触媒3中のSOxが除去される効率 K_a をとっている。また、積算されているSOx量($CatSOx$)が大きい場合には、除去効率 K_a は、図4に示すように小さくなる。図4は、横軸にNOx触媒3に蓄積されているSOx量を、縦軸にNOx触媒3中のSOxの除去効率 K_a をとっている。これらの全ての条件を含めて、再生制御部17は、NOx触媒3から除去されるSOx量 U_s 、即ちNOx触媒3のSOx劣化の再生量 U_s を求める。

ステップ11では、NOx触媒3から除去されるSOx量 U_s に応じて、NOx触媒3の累積SOx量($CatSOx$)の数値データが、 $[CatSOx = CatSOx - U_s]$ の式に従って更新される。ステップ11が終了すると、ステップ12に移りエンジン1が運転されているか否かを判断する。エンジン1が引続き運転されていると判断された場合には、ステップ1に戻るが、これはステップ6と同様にステップ2に戻ってもよい。

この一連のサイクルを繰り返すことによって、NOx触媒3に蓄積されているSOx量($CatSOx$)は低下し、やがてステップ7での判定動作においてNOx触媒3が再生し終わったと判定されることになる。

ステップ12でエンジン1が停止していると判断された場合には、制御を終了

する。エンジン1が停止した時点においては、通常、NO_x触媒3はSO_xによる劣化状態を維持したままになっている。このため本実施例では、ステップ13で、この時点でのNO_x触媒3に蓄積されているSO_x量(Cat SO_x)のデータを、エンジン1が停止した状態においても保持できる不揮発性メモリーに記憶させている。次のエンジン1運転時に、この記憶データを用いてNO_x触媒3のSO_x劣化状態を演算することになっている。

図5は、本発明の第2実施例に係るディーゼルエンジン1のNO_x触媒3の再生装置の構成説明図である。なお、第1実施例と同一部品には同一符号を付して説明は省略する。第1実施例では、エンジン1を運転するための燃料の成分を検出する成分検出センサ16を用いたが、第2実施例では、ディーゼル燃料の種類を選択する選択スイッチ21を配設し、選択スイッチ21は再生制御部17に接続されている。例えば、選択スイッチ21には、灯油、或いは軽油等の選択位置が付設され、使用するディーゼル燃料の種類によりオペレータにより切り換えられる。

図6に示すフローにしたがって、第2実施例での制御方法について説明する。なお、第1実施例と同一のステップには同一のステップ番号を付して説明は省略する。ステップ21では、オペレータによって設定された選択スイッチ21のポジションから、再生制御部17のコントローラは選択されたディーゼル燃料に含まれている硫黄量S_cを決定する。次に、ステップ2に行くが、ステップ2以降は第1実施例と同一のため、説明を省略する。

次に、図7に示すフローにしたがって、ディーゼルエンジン1のNO_x触媒3の第3実施例に係わる制御方法について説明する。第3実施例の機械構成要件は第1又は第2実施例と同であり、説明を省略する。なお、第1実施例と同一のステップには同一のステップ番号を付して説明は省略する。ステップ1～7、ステップ8、及びステップ11以降の動作は第1実施例と同一である。第3実施例は、第1実施例でのステップ9とステップ10が異なる。

ステップ7でNO_x触媒3の累積SO_x量(Cat SO_x)がしきい値SAよ

り大きい場合には、ステップ39に行く。ステップ39では、NO_x触媒3に蓄積されたSO_x (Cat SO_x) を除去するため、その時点で最も効率的な、即ち最適な還元剤燃料の添加量R_eを算出する。

添加量R_eについて、説明する。NO_x触媒3中のSO_xの除去効率K_aは、還元剤燃料の添加量を増やすに従って高くなるが、やがては頭打ちになる。図8は、横軸に蓄積SO_xの除去のための還元剤燃料の添加量を、縦軸にNO_x触媒3中のSO_xの最高除去効率K_{max}に対する除去効率K_aの比 β をとっている。図8から分かるように、頭打ちになりはじめる添加量は、排気ガス温度が低いほど小さくなる。さらに、比 β は第1実施例の再生方法の説明で述べたように、エンジン1の運転条件、NO_x触媒3の入口温度T_{cat}、及び積算されているSO_x量 (Cat SO_x) により異なってくる。そこで再生制御部17は、その時点で最も効率的にNO_x触媒3から蓄積されたSO_xを取り除けることの出来る還元剤燃料の最適添加量R_eを、還元剤の消費量、即ちエンジン1の燃費を考慮に入れて決定し、この最適添加量R_eとエンジン1の運転条件に適合する添加量Wとを加算し、還元剤燃料添加量R_e + Wを排気管2中に添加するように、流量制御弁10に指令を出力する。

ステップ39が行われると、ステップ40に移り、この添加量R_eによるNO_x触媒3のSO_xの再生量U_sを求めて、第1実施例のステップ11に移り、以降の動作を実施するが、その説明は省略する。

次に、本発明の第4実施例に係るNO_x触媒3の再生について説明する。第4実施例は、図9に示すように、第1実施例の図1に対し、成分検出センサ16及びNO_x濃度センサ15の配設を省略すると共に、NO_x触媒3の下流側の排気管2中には、炭化水素濃度センサ12を配設している。炭化水素濃度センサ12により、NO_x触媒3から排出される排気ガス中の炭化水素濃度HCを検出している。

かかる構成によるNO_x触媒3の再生方法について、図10に示すフローにしたがって説明する。第1実施例と比較して、ステップ2～4は同一であるが、ステ

ップ1を省略し、更にステップ4より後のステップを変更している。

ステップ4で入口温度 T_{cat} がしきい値 TA 以下の場合、ステップ55に行く。ステップ55で再生制御部17は、 NO_x 触媒3の状態変数 $n=1$ を不揮発性メモリ（図示せず）に記憶させ、次にステップ2に戻る。この状態変数 n は、 SO_x 蓄積による NO_x 触媒3の状態を示す変数であり、「 $n=0$ 」が NO_x 触媒3の未劣化状態、一方「 $n=1$ 」が NO_x 触媒3の劣化状態として設定している。尚、ステップ4での「小さい」場合、 NO_x 触媒3は必ずしも劣化状態ではない、即ち状態判定前である。しかし、入口温度 T_{cat} が低温であっても、 NO_x 触媒3に SO_x が蓄積して劣化している可能性があるので、ステップ4での「小さい」場合を劣化状態と設定している。

ステップ4で入口温度 T_{cat} がしきい値 TA より大きい場合、ステップ57に行き、不揮発性メモリに記憶されている NO_x 触媒3の状態変数 n が「1」（劣化状態）であるか、「0」（未劣化状態）であるかを調べる。 $n=0$ の場合、ステップ58に、 $n=1$ の場合、ステップ59に行く。

ステップ58で再生制御部17は、予め記憶されている添加量マップ（図11参照）から、ステップ2で読み込んだエンジン回転速度 N_a 及びエンジン負荷 P_a （例えば、トルク）のデータに対応する還元剤燃料の添加量 W_m を求め、添加量 W_m を排気管2中に添加するように、流量制御弁10に指令する。添加量 W_m は、読み込んだ回転速度 N_a 及び負荷 P_a でのエンジン1から排出される NO_x を、浄化するために適合する量である。図11では、添加量 W_m レベルとして、添加量レベル線 $W_{m1} \sim W_{m4}$ （添加量： $W_{m1} > W_{m4}$ ）だけを図示しているが、添加量レベル線 W_{m1} の高負荷側及び各添加量レベル線 $W_{m1} \sim W_{m4}$ 間は更に細かいメッシュに区分され、各メッシュ毎に添加量 W_{m11} 、 W_{m12} 、・・・が入力されている。尚、回転速度 N_a 又は負荷 P_a が小さい領域では、入口温度 T_{cat} が低温のため NO_x 触媒3が有効に作動しないので、本実施例では、還元剤燃料の添加なしとしている。ステップ58の後、ステップ2に戻る。

ステップ59で再生制御部17は、ステップ58にて算出し指令される添加量

W_m に対して、更に所定量 R を増加した還元剤燃料、即ち添加量 $(W_m + R)$ を、排気管2中に添加するように、流量制御弁10に指令する。所定の添加量 R 、及び増量 $(W_m + R)$ して添加する目的は、第1実施例と同じである。又、所定量 R の増加の代わりに、第1実施例と同様に、添加量 W_m に対して一定割合 r だけ増量させても良い。

ステップ60で再生制御部17は、炭化水素濃度センサ12が検出した NO_x 触媒3下流側の炭化水素濃度 HC が所定値 HC_o 以下か否かを判定し、所定値 HC_o 以下の場合、ステップ61に行く。所定値 HC_o 以下の場合、図12に示すように、 NO_x 浄化率が高い状態、即ち NO_x 触媒3が良好な状態である。従って、ステップ61では、 NO_x 触媒3の状態変数 $n = 0$ を不揮発性メモリに記憶させ、ステップ2に戻る。

炭化水素濃度 HC が所定値 HC_o より大きい場合はステップ62に行き、エンジン1が運転されているか否かを判断する。エンジン1が引続き運転されていると判断された場合には、ステップ2に戻る。一方、エンジン1が停止している場合には、ステップ63に行き、 NO_x 触媒3の状態変数 $n = 1$ 、即ち劣化状態を不揮発性メモリに記憶させて、終了する。以上の本実施例のサイクルを繰り返すことによって、 NO_x 触媒3の SO_x 量($Cat SO_x$)が低下して、 NO_x 触媒3が再生される。

第4実施例のステップ58では、図11の添加量マップから、還元剤燃料の添加量 W_m を求めているが、図1のように NO_x 濃度センサ15を配設し、第1実施例のステップ8のようにして、添加量 W を求めてもよい。

以上説明したように本発明によれば、 SO_x によって急速に劣化する NO_x 触媒3に対し、 NO_x 触媒3の入口温度 T_{cat} が所定値 T_A 以下の時のエンジン1への燃料の供給量を求める。この所定値 T_A 以下の期間に NO_x 触媒3に取り込まれた SO_x 量を算出し、またエンジン1の運転条件が変動して入口温度 T_{cat} が所定値 T_A より大きくなって、還元剤燃料を供給し始める場合は、運転状況に適合した還元剤燃料量よりも多い所定の還元剤燃料量を排気ガス中に供給し

て、排気管 2 中の NO_x 触媒 3 を再生する。これにより、 SO_x で劣化した NO_x 触媒 3 でも十分な NO_x 浄化性能を得られると共に、短時間に SO_x 劣化を回復させることができる。

産業上の利用可能性

本発明は、ディーゼルエンジンに供給される燃料中の硫黄により NO_x 触媒に SO_x が蓄積されて、性能が低下した触媒を再生できるディーゼルエンジンの NO_x 触媒の再生装置及び再生方法として有用である。

請 求 の 範 囲

1. 灯油等のディーゼル燃料を還元用炭化水素である還元剤燃料として排気管(2)中に所定量添加し、前記排気管(2)中に配設されると共にSO_xを吸着して性能劣化を起こし易いNO_x触媒(3)により、排気NO_xを還元浄化するディーゼルエンジンのNO_x触媒装置において、

還元剤燃料を前記排気管(2)中に添加する還元剤燃料添加ノズル(7)と、

前記還元剤燃料添加ノズル(7)への還元剤燃料の供給量を制御する流量制御弁(10)と、

前記NO_x触媒(3)の上流側に配設されるNO_x触媒入口温度センサ(14)と、

前記NO_x触媒入口温度センサ(14)からの信号により前記NO_x触媒(3)の入口温度が所定値以下で、前記流量制御弁(10)への指令が供給量ゼロの期間に、ディーゼルエンジン(1)へ供給したディーゼル燃料の量から前記ゼロの期間に前記NO_x触媒(3)に取り込まれるSO_x量を演算し、前記入口温度が所定値より大きくなって還元剤燃料を添加し始める場合において、前記ディーゼルエンジン(1)の運転状況に適合する所定量よりも多い還元剤燃料量を供給する指令を前記流量制御弁(10)に出力する再生制御部(17)とを備え、

前記運転状況に適合する量よりも多い還元剤燃料の添加により、SO_xによって性能劣化を起こした前記NO_x触媒(3)を再生することを特徴とするディーゼルエンジンのNO_x触媒の再生装置。

2. ディーゼル燃料の種類を選択する選択スイッチ(21)と、ディーゼル燃料中の硫黄含有量を検出する成分センサ(16)とのいずれか一つを備え、

前記再生制御部(17)は、前記選択スイッチ(21)及び前記成分センサ(16)のいずれか一つからの信号と前記ディーゼルエンジン(1)へのディーゼル燃料供給量とから、前記ディーゼルエンジン(1)より排出されるSO_x量を演算し、前記入口温度が所定値以上になり還元剤燃料を添加し始める場合において、前記ディーゼ

ルエンジン(1)の運転状況に適合した所定量よりも多い還元剤燃料量を供給する指令を前記流量制御弁(10)に出力することを特徴とする請求の範囲1記載のディーゼルエンジンのNO_x触媒の再生装置。

3. 灯油等のディーゼル燃料を還元用炭化水素である還元剤燃料として排気管(2)中に所定量添加し、前記排気管(2)中に配設されると共にSO_xを吸着して性能劣化を起こし易いNO_x触媒(3)により、排気NO_xを還元浄化するディーゼルエンジンのNO_x触媒装置において、

還元剤燃料を前記NO_x触媒(3)上流側の前記排気管(2)中に添加する還元剤燃料添加ノズル(7)と、

前記還元剤燃料添加ノズル(7)への還元剤燃料の供給量を制御する流量制御弁(10)と、

前記NO_x触媒(3)の上流側に配設されるNO_x触媒入口温度センサ(14)と、

前記NO_x触媒(3)の下流側に配設される炭化水素濃度センサ(12)と、

再生制御部(17)とを備え、

前記再生制御部(17)は、前記NO_x触媒入口温度センサ(14)からの信号により前記NO_x触媒(3)の入口温度が所定値より大きく、かつ前記炭化水素濃度センサ(12)からの信号により前記NO_x触媒(3)下流側の炭化水素濃度が所定値より大きい場合、前記ディーゼルエンジン(1)の運転状況に適合する所定量よりも多い還元剤燃料量を添加する指令を前記流量制御弁(10)に出力して、SO_xによって性能劣化を起こした前記NO_x触媒(3)を再生することを特徴とするディーゼルエンジンのNO_x触媒の再生装置。

4. 灯油等のディーゼル燃料を還元用炭化水素である還元剤燃料として排気管(2)中に所定量添加し、前記排気管(2)中に配設されると共にSO_xを吸着して性能劣化を起こし易いNO_x触媒(3)により、排気NO_xを還元浄化するディーゼルエンジンのNO_x触媒による浄化方法において、

SO_xにより劣化した前記NO_x触媒(3)を再生する際、

ディーゼルエンジン(1)が運転されて、かつ前記NO_x触媒(3)の入口温度が所定温度以下であることにより還元剤燃料の添加を中止している期間に、前記NO_x触媒(3)に取り込まれるSO_xの量を算出し、

前記ディーゼルエンジン(1)の運転条件が変動して前記入口温度が所定値より大きくなって還元剤燃料を添加するときに、運転状況に適合する還元剤燃料量よりも多い所定の還元剤燃料量を、SO_xによる劣化を再生するために添加することを特徴とするディーゼルエンジンのNO_x触媒の再生方法。

5. 請求の範囲4記載のディーゼルエンジンのNO_x触媒の再生方法において、

前記運転状況に適合する還元剤燃料量よりも多い所定の還元剤燃料量は、エンジンの運転状況によらず、運転状況に適合する還元剤燃料量に、一定の還元剤燃料量を加えた量であることを特徴とするディーゼルエンジンのNO_x触媒の再生方法。

6. 請求の範囲4記載のディーゼルエンジンのNO_x触媒の再生方法において、

前記運転状況に適合する還元剤燃料量よりも多い所定の還元剤燃料量は、運転状況に適合する還元剤燃料量に対して、一定の割合だけ増加させた還元剤燃料量であることを特徴とするディーゼルエンジンのNO_x触媒の再生方法。

7. 請求の範囲4記載のディーゼルエンジンのNO_x触媒の再生方法において、

前記運転状況に適合する還元剤燃料量よりも多い所定の還元剤燃料量は、運転状況から決まる排気ガス中のNO_x濃度、排ガス流量及び排ガス温度と、前記NO_x触媒(3)に取り込まれているSO_xの量とから演算して求められる可変量であることを特徴とするディーゼルエンジンのNO_x触媒の再生方法。

8. 請求の範囲4記載のディーゼルエンジンのNO_x触媒の再生方法において、

前記NO_x触媒(3)に取り込まれているSO_x量の算出は、前記ディーゼルエンジン(1)へのディーゼル燃料の供給量より求めることを特徴とするディーゼルエンジンのNO_x触媒の再生方法。

9. 請求の範囲4記載のディーゼルエンジンのNO_x触媒の再生方法において、

前記NO_x触媒(3)の再生が完了する前に、前記ディーゼルエンジン(1)の運転条件が変動し、前記入口温度が所定値以下になって還元剤燃料の添加を停止する時には、前記添加停止時点でのNO_x触媒(3)の累積SO_x量を記憶し、

還元剤燃料添加の停止期間での前記NO_x触媒(3)のSO_x累積量は、前記記憶された累積SO_x量に対して逐次、前記停止期間でのディーゼルエンジン(1)の運転条件に応じて前記NO_x触媒(3)に取り込まれるSO_x量を加算して求めることを特徴とするディーゼルエンジンのNO_x触媒の再生方法。

10. 請求の範囲4記載のディーゼルエンジンのNO_x触媒の再生方法において、

前記NO_x触媒(3)の再生が完了する前に、前記ディーゼルエンジン(1)が停止するときには、前記停止時点でのNO_x触媒(3)の累積SO_x量を記憶し、

前記ディーゼルエンジン(1)の停止後、前記累積SO_x量の記憶を保持し、

次の前記ディーゼルエンジン(1)の運転時、前記記憶された累積SO_x量に逐次、前記NO_x触媒(3)に新たに取り込まれるSO_x量を加算することを特徴とするディーゼルエンジンのNO_x触媒の再生方法。

11. 請求の範囲4記載のディーゼルエンジンのNO_x触媒の再生方法において、

前記NO_x触媒(3)へのSO_xの取り込み量は、前記ディーゼルエンジン(1)に供給されるディーゼル燃料中の硫黄含有量により求めることを特徴とするディーゼルエンジンのNO_x触媒の再生方法。

1 2. 請求の範囲 4 記載のディーゼルエンジンの NO_x 触媒の再生方法において、

前記 NO_x 触媒(3)の再生が完了したとき、前記運転状況に適合する還元剤燃料量よりも多い所定の還元剤燃料量を、前記再生完了時点でのディーゼルエンジン(1)の運転状況に適合した量に変更することを特徴とするディーゼルエンジンの NO_x 触媒の再生方法。

1 3. 請求の範囲 1 2 記載のディーゼルエンジンの NO_x 触媒の再生方法において、

前記 NO_x 触媒(3)の再生が完了したと判定される時点は、再生中において前記 NO_x 触媒(3)から除去される SO_x 量を逐次演算し、同時に前記 NO_x 触媒(3)に残留している SO_x 量から前記除去 SO_x 量を減じて再生中の残留 SO_x 量を算出し、前記算出した再生中の残留 SO_x 量が所定値以下になった時であることを特徴とするディーゼルエンジンの NO_x 触媒の再生方法。

1 4. 請求の範囲 1 3 記載のディーゼルエンジンの NO_x 触媒の再生方法において、

前記再生中において NO_x 触媒(3)から除去される SO_x 量は、再生時のディーゼルエンジン(1)の運転状況から決まる排気ガス中の NO_x 濃度、排ガス流量、排ガス温度、前記 NO_x 触媒(3)に取り込まれている SO_x 量、及び還元剤燃料の添加量の少なくとも1つ以上により演算して求められることを特徴とするディーゼルエンジンの NO_x 触媒の再生方法。

1 5. 灯油等のディーゼル燃料を還元用炭化水素である還元剤燃料として排気管(2)中に所定量添加し、前記排気管(2)中に配設されると共に SO_x を吸着して性能劣化を起こし易い NO_x 触媒(3)により、排気 NO_x を還元浄化するディー

ゼルエンジンのNO_x触媒による浄化方法において、

SO_xにより劣化した前記NO_x触媒(3)を再生する際、前記NO_x触媒(3)の上流側の入口温度が所定値より大きく、かつ前記NO_x触媒(3)の下流側の炭化水素濃度が所定値より大きい場合、前記ディーゼルエンジン(1)の運転状況に適合する所定量よりも多い還元剤燃料量を添加することを特徴とするディーゼルエンジンのNO_x触媒の再生方法。

161

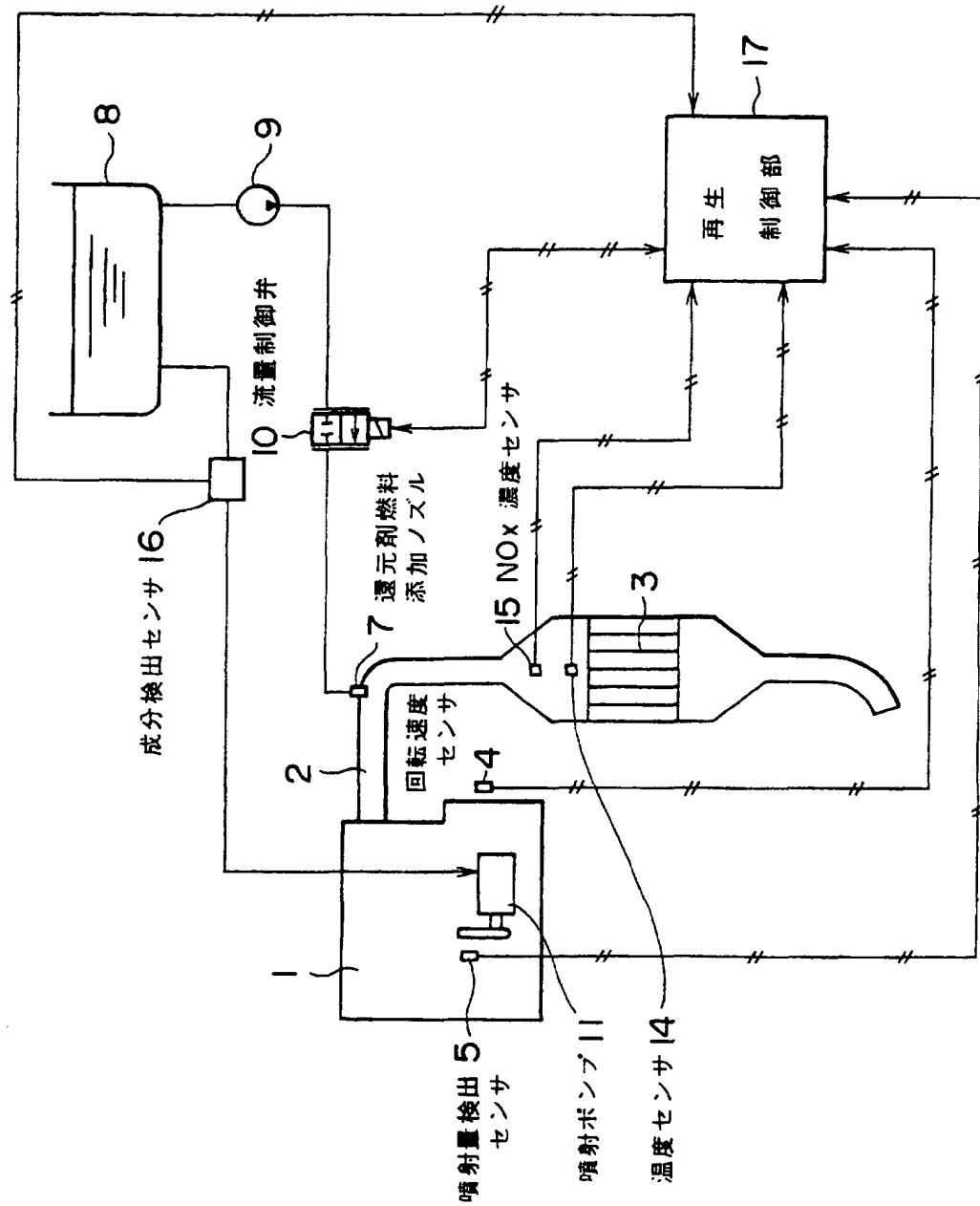
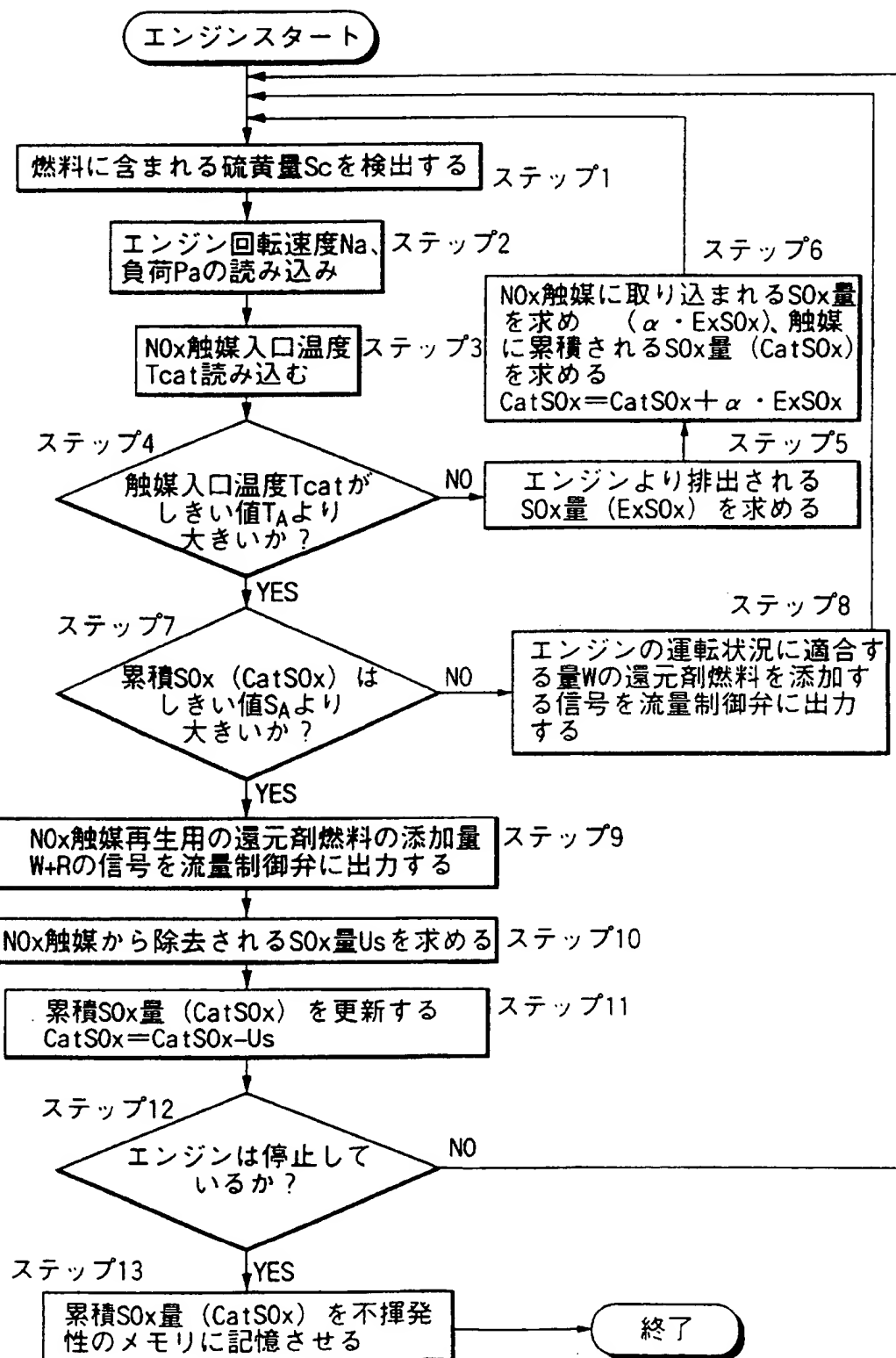


FIG. 2



3/9

FIG. 3

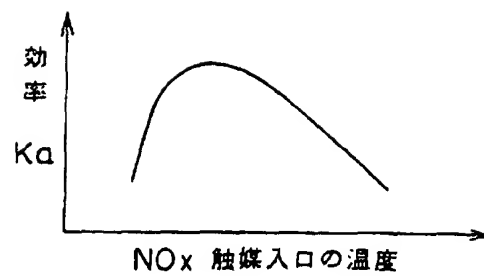


FIG. 4

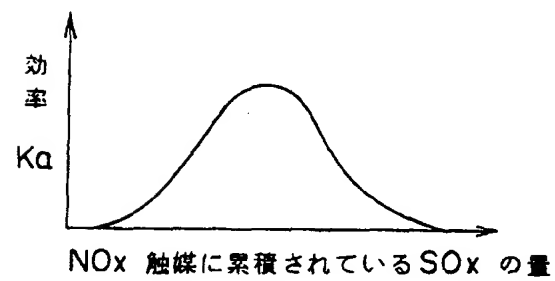


FIG. 5

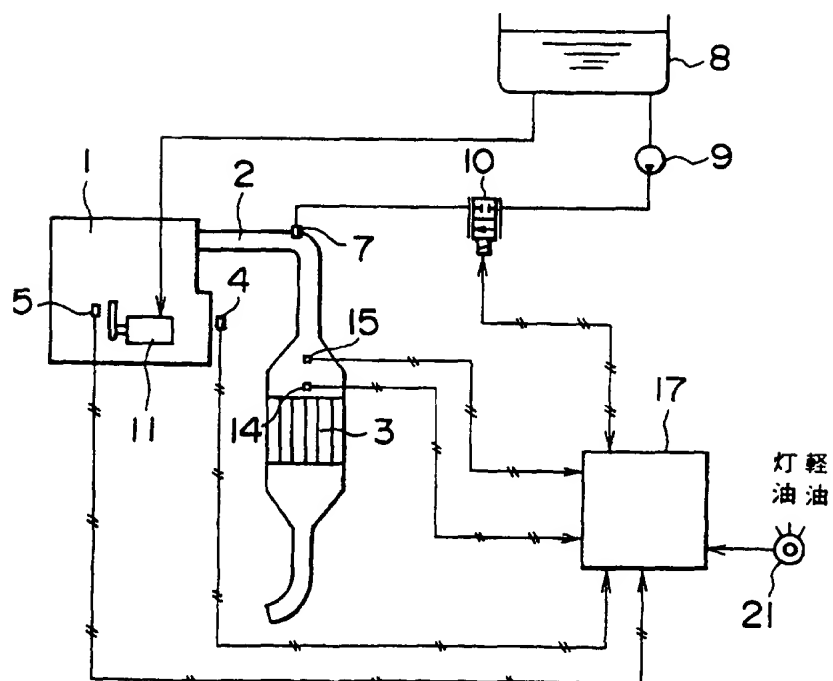
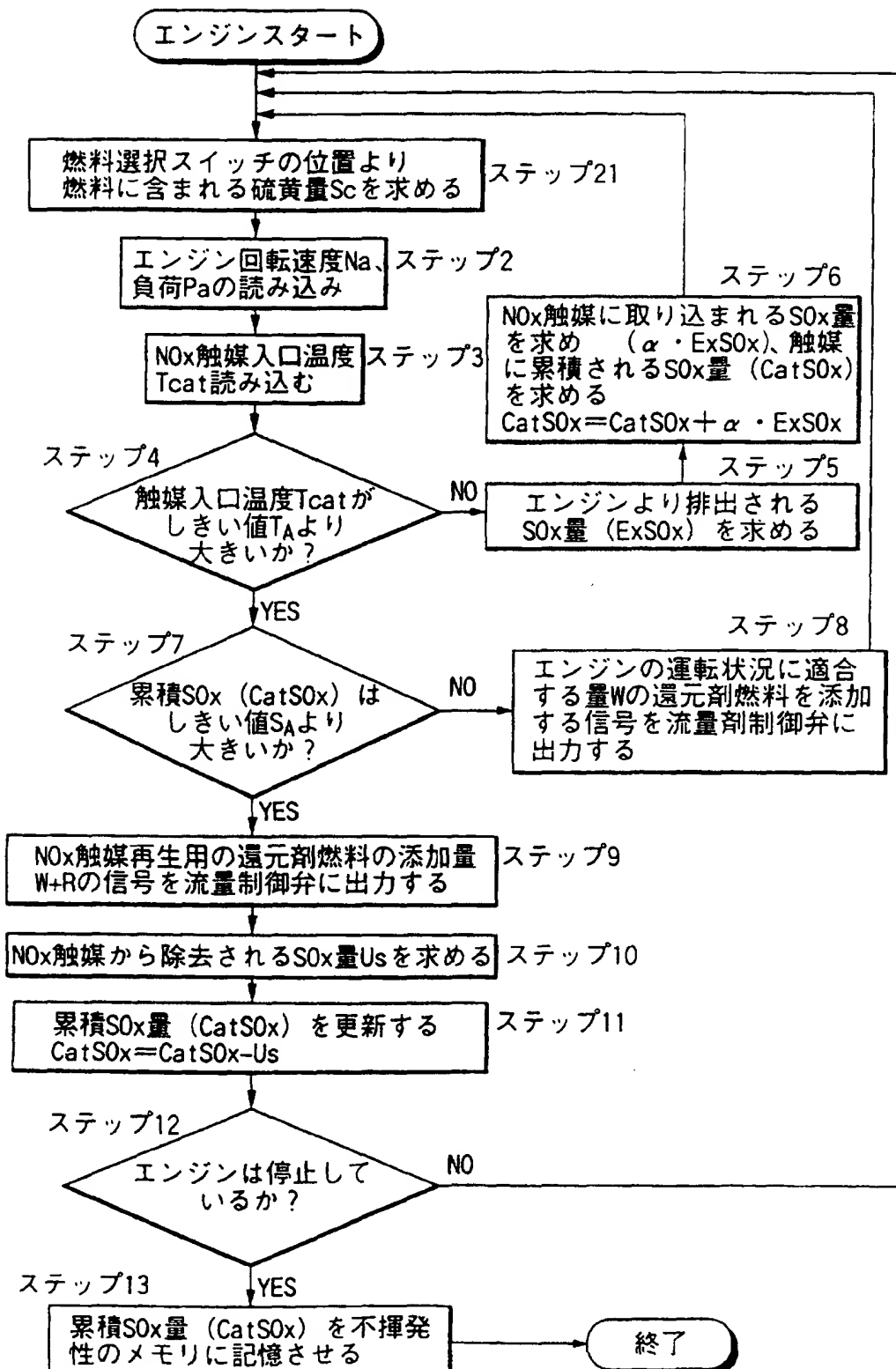
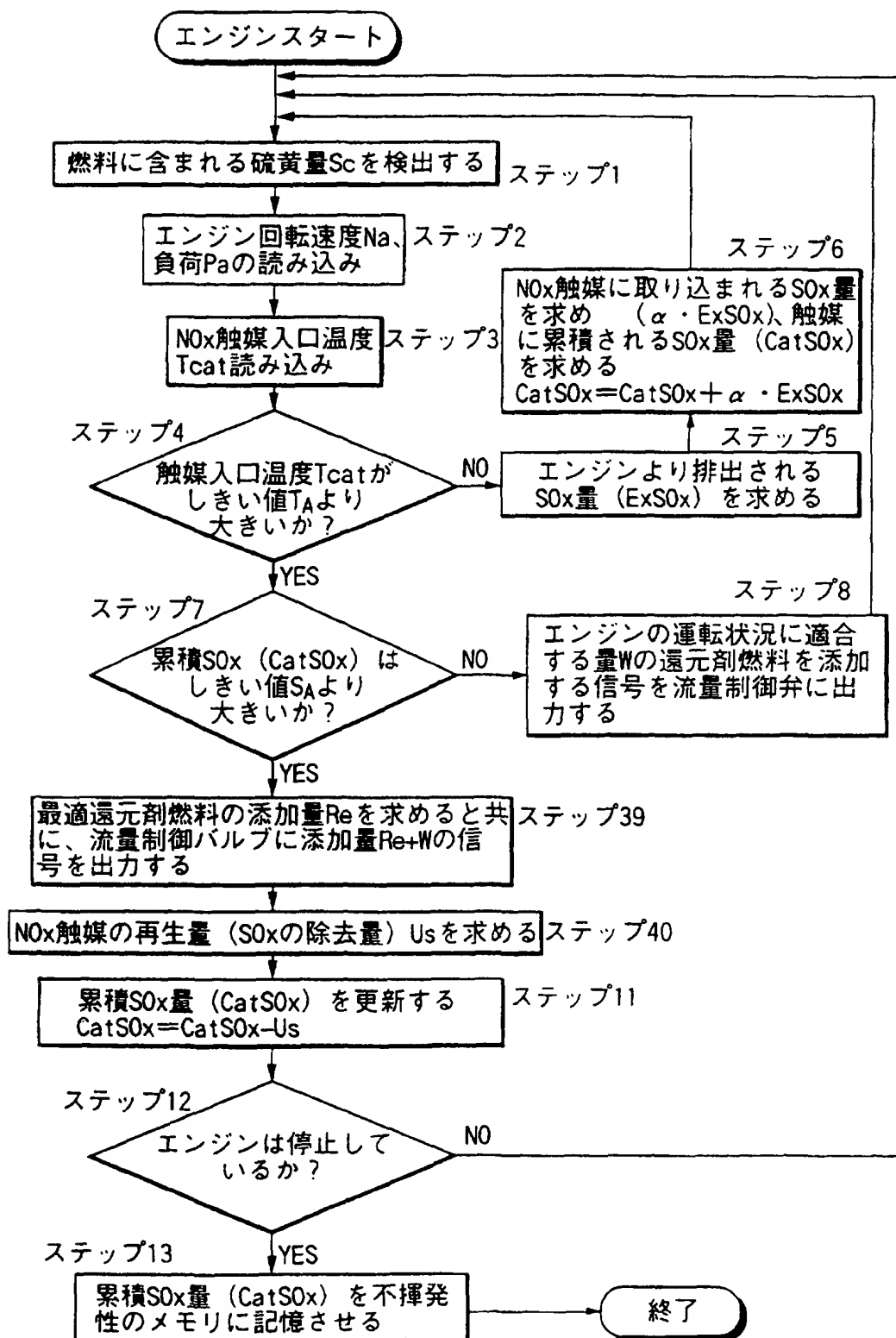


FIG. 6



5/9

FIG. 7



6/9

FIG. 8

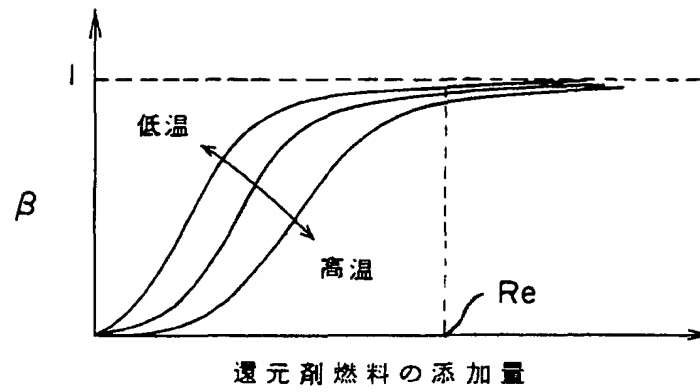


FIG. 9

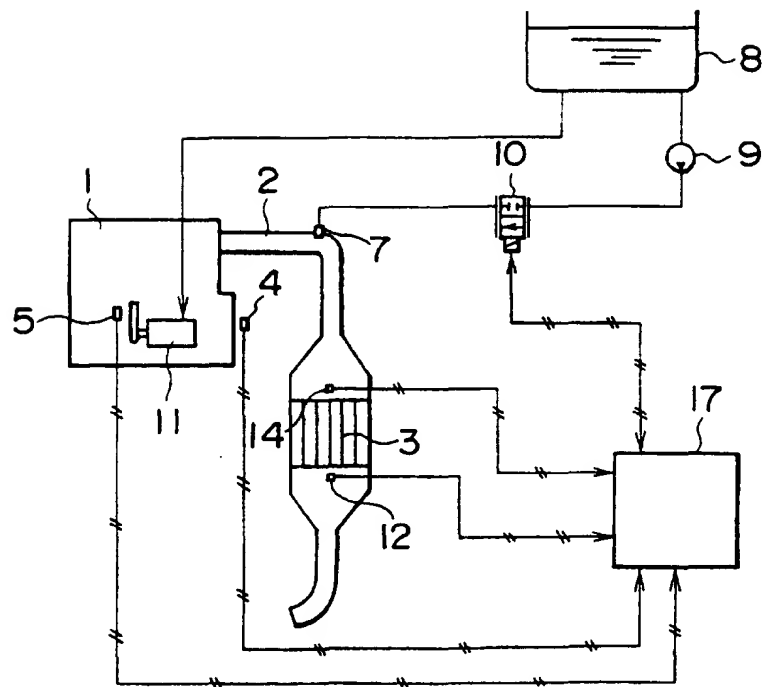
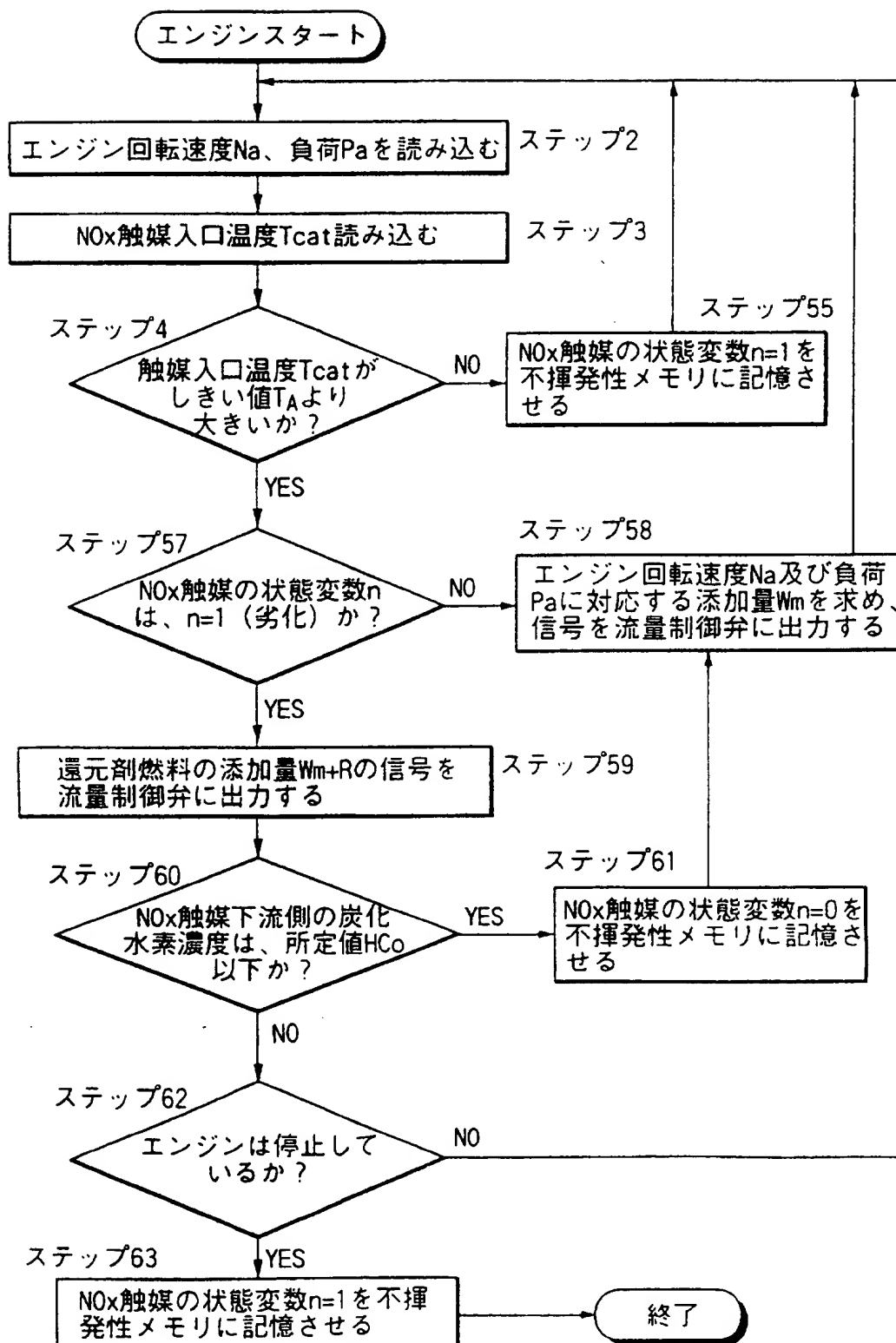


FIG. 10



8/9

FIG. 11

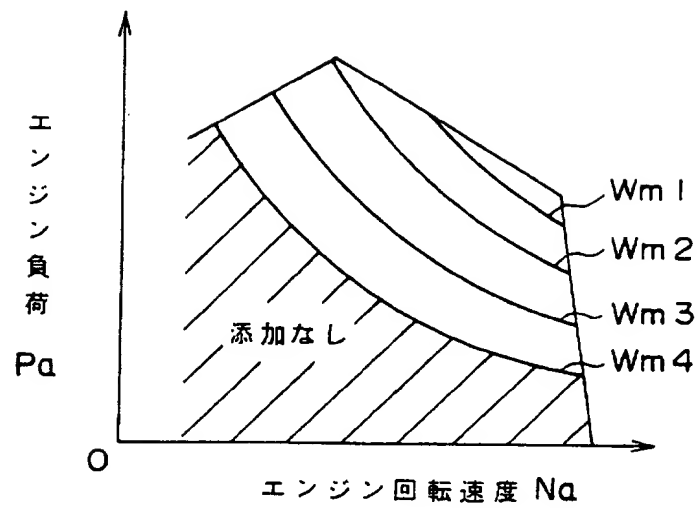
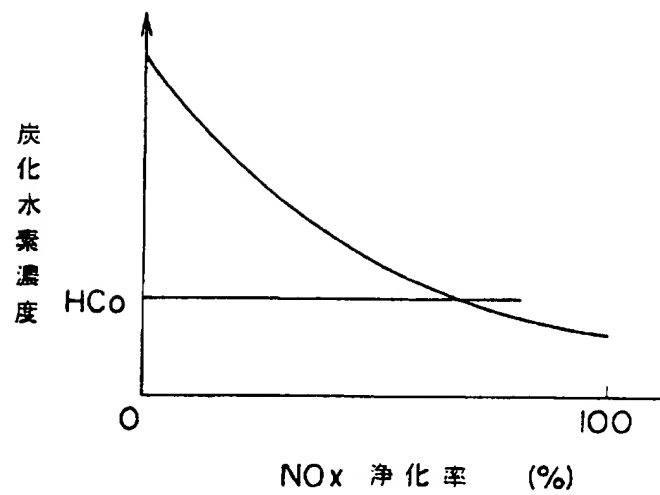


FIG. 12



9/9

FIG. 13A

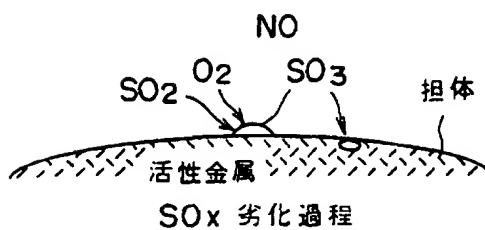


FIG. 13B

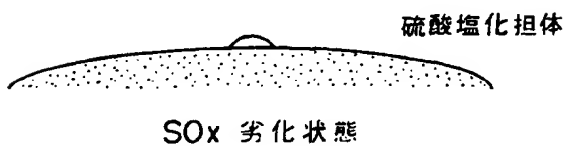


FIG. 13C

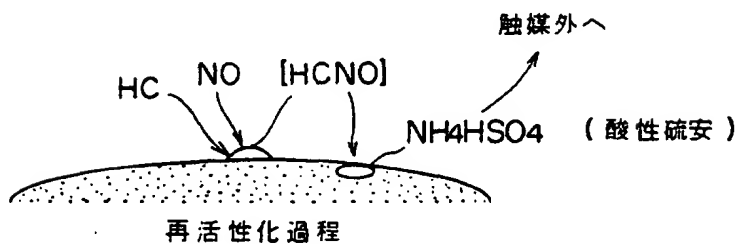
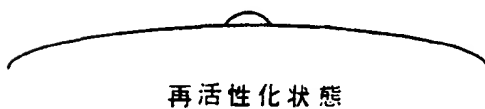


FIG. 13D



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01418

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1⁶ F01N3/08-F01N3/36, B01D53/34-B01D53/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1⁶ F01N3/08-F01N3/36, B01D53/34-B01D53/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1997

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 60-33974, B2 (Mazda Motor Corp.), August 6, 1985 (06. 08. 85) (Family: none)	1 - 15
A	JP, 6-66129, A (Toyota Motor Corp.), March 8, 1994 (08. 03. 94) (Family: none)	1 - 15
A	JP, 7-217474, A (Toyota Motor Corp.), August 15, 1995 (15. 08. 95) (Family: none)	1 - 15
A	JP, 8-61052, A (Mitsubishi Motors Corp.), March 5, 1996 (05. 03. 96) & DE, 19522165, A1	1 - 15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

July 23, 1997 (23. 07. 97)

Date of mailing of the international search report

August 5, 1997 (05. 08. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ F01N3/08~F01N3/36, B01D53/34~B01D53/36

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ F01N3/08~F01N3/36, B01D53/34~B01D53/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926~1997年
 日本国公開実用新案公報 1971~1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 60-33974, B2 (マツダ株式会社), 6. 8月. 1985 (06. 08. 85) (ファミリーなし)	1~15
A	J P, 6-66129, A (トヨタ自動車株式会社), 8. 3月. 1994 (08. 03. 94) (ファミリーなし)	1~15
A	J P, 7-217474, A (トヨタ自動車株式会社), 15. 8月. 1995 (18. 08. 95) (ファミリーなし)	1~15
A	J P, 8-61052, A (三菱自動車工業株式会社), 5. 3月. 1996 (05. 03. 96) & DE, 19522165, A1	1~15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 07. 97

国際調査報告の発送日

05.08.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤村 泰智

3 G

9247

電話番号 03-3581-1101 内線 3355